



Sveučilište u Zagrebu

Grafički fakultet

Josip Bota

**Optimizacija svojstava premazane  
kartonske ambalaže s obzirom na  
oblikovanje**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017.



Sveučilište u Zagrebu

Grafički fakultet

Josip Bota

# **Optimizacija svojstava premazane kartonske ambalaže s obzirom na oblikovanje**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof. dr. sc. Maja Brozović  
prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Zagreb, 2017.



Sveučilište u Zagrebu

Faculty of Graphic Arts

Josip Bota

# **Optimisation of Coated Paperboard Packaging Properties According to Design**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

prof. dr. sc. Maja Brozović  
prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Zagreb, 2017.

**UDK BROJ:** 621.798:655.3.066.25:676.8:678.8

***Povjerenstvo za ocjenu doktorske disertacije:***

1. prof. dr. sc. Diana Milčić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, predsjednica
2. prof. dr. sc. Jesenka Pibernik, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, članica
3. doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, vanjska članica

***Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije:***

1. prof. dr. sc. Diana Milčić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, predsjednica
2. prof. dr. sc. Jesenka Pibernik, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, članica
3. doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, vanjska članica
4. izv. prof. dr. sc. Dubravko Banić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, zamjenski član
5. dr. sc. Zvonimir Katančić, znanstveni suradnik, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, zamjenski vanjski član

***Mentorice:***

1. prof. dr. sc. Maja Brozović, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
2. prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

***Datum obrane doktorske disertacije:*** 16. siječnja 2017.

***Mjesto obrane doktorske disertacije:*** Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet

***Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije donijelo je sljedeću odluku:***

„Obranio – jednoglasnom odlukom Povjerenstva“



...svima kojima su mi pomogli  
OD SRCA HVALA

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	1
1.1. Svrha i cilj istraživanja	2
<b>2. TEORIJSKI DIO</b>	4
<b>2.1. Ambalaža</b>	4
2.1.1. Ambalažni materijali	5
2.1.2. Oblikovanje kartonske ambalaže i prepoznatljivost proizvoda	6
<b>2.2. Karton</b>	8
<b>2.3. Tisak</b>	12
2.3.1. Reprodukcijska boja	12
2.3.2. Upravljanje bojom	13
<b>2.4. Polimerni materijali</b>	14
2.4.1. Sintetski polimeri	15
2.4.2. Biopolimeri	16
2.4.2.1. Polikaprolakton	17
<b>2.5. Nanočestice</b>	19
<b>2.6. Polimerni nanokompoziti</b>	22
2.6.1. Struktura polimernih nanokompozita	23
<b>2.7. Degradacija materijala</b>	25
<b>2.8. Karakterizacija materijala</b>	26
2.8.1. Kolorimetrija	26
2.8.2. Karakterizacija površine	27
2.8.3. Spektroskopske tehnike	29
2.8.3.1. Infracrvena spektroskopija	29
2.8.3.2. UV-Vis spektroskopija	31
2.8.4. Pretražna elektronska mikroskopija	31
2.8.5. Barijerna svojstva	32
2.8.6. Termogravimetrijska analiza	33
2.8.7. Mehanička svojstva ambalažnog kartona	34
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	41
3.1. Plan istraživanja	41
3.2. Materijali	43
3.3. Priprava uzoraka	44

3.3.2. Uzorci otisnutih kartona .....	44
3.3.3. Uzorci PCL nanokompozita .....	44
3.3.4. Uzorci otisnutih kartona s premazom .....	46
3.3.5. Uzorci ambalažnih kartonskih oblika .....	46
3.3.6. Ubrzana degradacija uzoraka .....	47
3.4. Metode karakterizacije .....	48
3.4.1. Određivanje viskoznosti PCL otopine .....	48
3.4.2. Kolorimetrijska mjerenja .....	48
3.4.3. Metoda kontaktnog kuta .....	49
3.4.4. FTIR spektroskopija .....	50
3.4.5. UV/Vis spektroskopija .....	50
3.4.6. Pretražna elektronska mikroskopija .....	50
3.4.7. Propusnosti vodene pare .....	50
3.4.8. Termogravimetrijska analiza .....	51
3.4.9. Mehanička svojstva ambalažnih kartona s premazom .....	51
3.4.9.1. Prekidna čvrstoća i prekidno produljenje .....	51
3.4.9.2. Otpornost na pucanje .....	51
3.4.9.3. Otpornosti prema savijanju .....	52
3.4.9.4. Otpornost na obostrano savijanje .....	52
3.4.9.5. Otpornost na otiranje .....	52
3.4.9.6. Test strukturalne stabilnosti ambalažnih oblika na tlačno naprezanje .....	53
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>54</b>
4.1. Kolorimetrijska svojstva otiska na kartonu s PCL-SiO <sub>2</sub> premazom .....	54
4.1.1. Rezultati i rasprava utjecaja koncentracije SiO <sub>2</sub> nanočestica u premazu .....	54
4.1.1.1. Rezultati i rasprava promjene boja otiska .....	54
4.1.1.2. Rezultati i rasprava promjene tona, krome i svjetline otiska .....	57
4.1.2. Rezultati i rasprava utjecaja debljine PCL-SiO <sub>2</sub> premaza .....	62
4.2. Kolorimetrijska svojstva otiska na kartonu s PCL nanokompozitnim premazima .....	67
4.3. Analiza svojstava kartona s PCL nanokompozitnim premazima .....	71
4.3.1. Rezultati i rasprava adhezijskih svojstava .....	72
4.3.2. Rezultati i rasprava infracrvene spektroskopije .....	75
4.3.3. Rezultati i rasprava UV-Vis spektroskopije .....	76
4.3.4. Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije .....	78
4.3.5. Rezultati i rasprava propusnosti na vodenu paru .....	79

4.3.6. Rezultati i rasprava termogravimetrijske analize .....	81
4.3.7. Rezultati i rasprava mehaničkih svojstva ambalažnih kartona s premazom .....	83
4.3.7.1. Rezultati i rasprava prekidne čvrstoće i produljenja .....	83
4.3.7.2. Rezultati i rasprava otpornosti kartona na pucanje .....	87
4.3.7.3. Rezultati i rasprava otpornosti prema savijanju .....	90
4.3.7.4. Rezultati i rasprava otpornosti kartona na obostrano savijanje .....	93
4.3.7.5. Rezultati i rasprava otpornosti otiska na otiranje .....	95
4.4. Analiza strukturalne stabilnosti ambalažnih oblika na tlačno naprezanje .....	98
4.5. Analiza svojstava otisnutog kartona s premazima nakon ubrzane degradacije .....	105
4.5.1. Rezultati i rasprava infracrvene spektroskopije .....	105
4.5.2. Rezultati i rasprava promjene boja otiska .....	108
4.6. Završna rasprava na temelju rezultata istraživanja .....	117
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>120</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>122</b>
<b>Prilog 1. Popis slika .....</b>	<b>131</b>
<b>Prilog 2. Popis tablica .....</b>	<b>135</b>
<b>Životopis i popis javno objavljenih radova autora .....</b>	<b>137</b>

## SAŽETAK

U radu su istraženi utjecaji polikaprolaktona (PCL) kao biorazgradljivog polimernog premaza na kartonu u svrhu unapređenja svojstava ambalaže i tiska na recikliranom kartonu. Također, istražene su modifikacije premaza dodavanjem nanočestica aluminijskog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silicijskog dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) i cinkovog oksida ( $\text{ZnO}$ ). Uzorci premaza pripremljeni su otapanjem PCL-a u etil-acetatu, a umješavanje nanočestica provedeno je homogenizatorom. Mjerna karta boja otisnuta je na GD2 kartonima različite gramature ( $230 \text{ g/m}^2$ ,  $280 \text{ g/m}^2$ ,  $350 \text{ g/m}^2$ ). Kartoni su premazani ispitivanim PCL i PCL nanokompozitnim premazima u različitim debljinama ( $4 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $24 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $40 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $80 \text{ }\mu\text{m}$ ). Odabir optimalne koncentracije i debljine nanokompozitnih premaza definiran je analizom kolorimetrijskih rezultata mjerne karte boja.

PCL premaz je nakon optimizacije modificiran dodavanjem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  nanočestica. Karakterizirana su kolorimetrijska, adhezijska, barijerna, termička i mehanička svojstva kao i degradacija premaza te svjetlostalnost otiska uzoraka kartona s PCL premazom. Uzorci su također karakterizirani FTIR i UV-Vis spektroskopijom. Određeni su parametri adhezije kako bi se istražila međusobna povezanost kartona i PCL nanokompozitnog premaza odnosno mogućnost njihova raslojavanja. Tijekom istraživanja razmatrana je kompatibilnost PCL polimera i nanočestica praćenjem morfologije određene SEM mikroskopom te određivanjem termičkih (TG analizom) i mehaničkih svojstva (prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja, otpornost na: savijanje, obostrano savijanje, pucanje i otiranje) dvoslojnog ambalažnog materijala. Provedena su mehanička ispitivanja postojanosti različitih ambalažnih oblika (valjak, trostrana, četverostrana, peterostrana i šesterostrana prizma) na tlačno naprezanje.

Dodane nanočestice različito su unaprijedile uzorke otisnutog kartona s PCL premazima:  $\text{ZnO}$  nanočestice dominantno su unaprijedile svjetlostalnost i smanjile propusnost na vodenu paru, nanočestice  $\text{SiO}_2$  najviše su poboljšale mehanička svojstva kartona i kartonskih oblika, dok su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočestice uzrokovale najmanje promjene u boji tj. postigle najveći stupanj transparentnosti PCL nanokompozita. Kod ispitivanih oblika ustanovljeno je da ambalaže valjkastog oblika postižu najveći stupanj strukturalne stabilnosti na tlačno naprezanje, a oblik šesterokutne prizme utvrđen je kao optimalan s obzirom na odnos strukturalne stabilnosti i uštedu prostora pri transportu.

**Ključne riječi:** polikaprolakton (PCL), karton, nanokompozit, permeabilnost, svjetlostalnost otiska, ambalažni oblik

## SUMMARY

Packaging paperboards are exposed to increased mechanical stress and deformations during production and the use of packaging. This is a big issue when paperboards with a large amount of non selected recycled cellulose material are used because recycled paperboards have greatly decreased mechanical properties. Selection of packaging material has different requirements depending on the type of the product. Despite having numerous advantages; like strength to mass ratio, excellent printability, biodegradability and easy recycling, cellulose packaging has a large disadvantage due to its permeability. This characteristic is usually compensated by laminating or impregnating the paperboard using non-biodegradable polymers which can complicate the recycling procedure.

In this study, polycaprolactone (PCL) was used in order to enhance properties of recycled paperboard. PCL is a biopolymer which has good permeability properties but lacks in tensile strength and transparency. In order to achieve the desired properties, PCL was modified with aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) and zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) nanoparticles. The coating was prepared by dissolving PCL in ethyl-acetate, and nanoparticles were added using a homogenizer. GD2 paperboard was offset printed with a color chart in order to investigate the color change induced by the coatings. The weight of paperboard samples were  $230 \text{ g/m}^2$ ,  $280 \text{ g/m}^2$  and  $350 \text{ g/m}^2$ . The coating was applied using a machine coater in four different thicknesses:  $4 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $24 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $40 \text{ }\mu\text{m}$  and  $80 \text{ }\mu\text{m}$ .

The study was divided into five main stages. The first stage investigated the optimal concentration of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles in PCL coating needed to achieve the minimum color change of the print, and to determine optimal thickness of the coating film. The color change of the print coated with additional PCL nanocomposites (PCL- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PCL- $\text{ZnO}$ , PCL- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and PCL- $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ ) was determined in the second stage. The third stage explored the adhesion, barrier, thermal and mechanical properties of the paperboard samples coated with PCL nanocomposites. The samples were also characterized using SEM microscopy and FTIR and UV-Vis spectroscopy. Later, in the fourth stage, the paperboard samples were shaped into various packaging forms with the same share of the test material. The tested forms were: triangular, quadrilateral (with three variations in the pages), pentagonal and hexagonal prism, and cylinder. The packaging shapes were exposed to vertical pressure using the crush test method to determine their structural stability and the effect of different coatings on the mechanical properties. In the last, fifth stage, printed paperboard samples with PCL

and PCL nanocomposite coatings were subjected to accelerated aging using a xenon lamp chamber. The samples were additionally studied using FTIR analysis to establish whether there was a change in the degradation properties of the PCL nanocomposites, and colorimetric results were used to determine the level of lightfastness in order to define if the coatings decreased the amount of color fading of print.

Research conducted in this study determined that the implementation of nanoparticles in the polymer matrix improved PCL properties which, when applied, enhanced the properties of printed paperboard. Implemented nanoparticles differently improved the properties of PCL coated paperboards: ZnO nanoparticles predominantly improved lightfastness of print and enhanced the water vapor permeability, SiO<sub>2</sub> nanoparticles improved mechanical properties of paperboards samples and packaging shapes, while Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles enhanced the transparency of PCL and caused the least amount of color change. Crush test of packaging shapes found that the cylindrical shape achieved the highest degree of resistance to compressive stress, but the hexagonal prism was determined as optimal due to its material to volume ratio, degree of resistance to vertical pressure and optimal use of space during transportation.

**Keywords:** polycaprolactone (PCL), paperboard, nanocomposite, permeability, lightfastness print, packaging shapes

## 1. UVOD

Proizvođači i potrošači uvelike se oslanjaju na ambalažu kao sredstvo koje će omogućiti ispunjenje zahtjeva koji su potrebni kako bi proizvodi sigurno stigli na završna odredišta. U tom procesu potrebno je imati kvalitetnu ambalažu koja svojim dizajnom i tehnološkim dostignućem postiže najbolje uvijete za namijenjeni proizvod. Najveći naglasak na ambalaži je zdravstvena ispravnost i osiguravanje zaštite prehrambenim proizvodima od kemijskih, mehaničkih i mikrobioloških utjecaja. Ambalaža tijekom svog životnog vijeka može biti izložena raznim utjecajima: vlazi, kemikalijama i različitim statičkim i dinamičkim opterećenjima tijekom transporta i skladištenja te tijekom prodaje (na policama). Oštećenoj ambalaži se znatno umanjuje kvaliteta što može ugroziti proizvod i otežati prodaju. Prilikom kupovine samo 10 – 15% potrošača (ovisno o sadržaju) spremno je platiti punu cijenu za proizvod s vidljivim oštećenjima na ambalaži [1–3]. Oštećene ambalaže mogu primorati kupca da odustane od kupovine, preispita sigurnost i kvalitetu proizvoda, ili ga potaknuti na odabir konkurentskog proizvoda [1]. Ovo potrošačko ponašanje može imati vrlo negativan utjecaj na proizvođača i sami uspjeh proizvoda na tržištu.

Životni vijek ambalaže može biti u rasponu od samo jednog dana do nekoliko mjeseci ili godina. Uglavnom se smatra da kratkotrajna ambalaža ima veći negativan utjecaj na okoliš zbog velikih svakodnevnih količina otpada koje je potrebno zbrinuti prije odlaganja. Zbog toga je danas sve više na cijeni biorazgradljiva ambalaža kao što je karton. Međutim, zbog nedostataka kartona (visoka poroznost, apsorpcija vlage, niska mehanička postojanost) potrebno je istražiti mogućnost njegova unapređenja. Karton se može premazivati tankim slojem polimera ili nekom tvari koja sadrži nanočestice različitog aktivnog djelovanja kao što su antimikrobna svojstva (cinkov oksid, srebrni ion), smanjenje propusnosti na vlagu (cinkov ili aluminijev oksid) i otpornost na ubrzane degradacije (cinkov oksid). Već sam polimerno premazani sloj kartona, a naročito nanokompozitni polimerni premaz može znatno poboljšati mehanička svojstva kartona. Poznato je i da je karton pogodan za tisak, a jedna od glavnih uloga ambalaže je marketing koji se koristi u svrhu komunikacije o vrijednostima proizvoda s potrošačem kao i informiranju o sadržaju i načinu uporabe. Zato je u grafičkoj industriji kvaliteta tiska kao i njegova postojanost od iznimnog značaja i predmet je mnogih istraživanja.



## 1.1. Svrha i cilj istraživanja

Kartonska ambalaža osim svojih prednosti (fleksibilnost, mala masa, odnos čvrstoće mase, jeftina proizvodnja, biorazgradljivost, reciklabilnost, lakoća oblikovanja itd.) ima nedostatke koje je potrebno unaprijediti bez narušavanja pozitivnih vrijednosti materijala. Nedostaci koje je potrebno unaprijediti su propusnost atmosferilija, nedostatak vodootpornosti i lako oštećenje pri manjim mehaničkim udarima.

Posljednjih godina pridaje se sve veća pažnja odabiru ambalažnih materijala pa se istražuje primjena prirodnih materija koji su ekološki podobniji. Današnja istraživanja usmjerena su na zamjenu sintetskih sirovina biorazgradljivim i/ili održivim sirovinama iz prirodnih izvora [4]. Čisti biopolimerni premazi uglavnom nemaju zadovoljavajuća svojstva da bi potpuno zamijenili sintetske polimere. Iz tog razloga veliki broj istraživanja usmjeren je na ispitivanje svojstava biopolimernih mješavina (kombiniranje više vrsta biopolimera) te biopolimernih (nano)kompozita (modifikacija biopolimera nanočesticama) [5–7]. Analizom dostupnih znanstvenih radova u području aplikacija biopolimernih premaza na kartonsku ambalažu primjećuje se nedostatak istraživanja svojstava polikaprolaktonskog (PCL) nanokompozita. Većina istraživanja biopolimernih premaza temelji se na analizi kemijskih svojstava kartonske ambalaže u svrhu zaštite proizvoda (barijerna svojstva) te pripremi papira i kartona za otiskivanje (prilikom izrade papira) [4,6,8–12]. Nedovoljno istraženo područje je utjecaj lakova (premaza koji se nanose nakon tiskanja kartona) na mehanička svojstva i kvalitetu otiska kartonske ambalaže. Prema dostupnoj literaturi tek nekoliko radova istražuje utjecaj premaza na optička svojstva tiska [13–16] dok samo jedan istražuje poboljšanja svojstava kartona [17]. Niti jedan znanstveni rad nije pronađen koji istražuje biopolimere u ulozi laka. Iz toga proizlazi potreba za istraživanjem i unapređenjem biopolimernih premaza kartona nakon tiska u svrhu zaštite okoliša, otiska i uporabnih svojstava ambalaže. Optimiranjem procesa oplemenjivanja ambalažnog materijala ovisno o namjeni osiguralo bi se unapređenje svojstava i značajno bi se olakšalo grafičko oblikovanje kartonske ambalaže.

Cilj ovog istraživanja bio je razvoj, opis stanja i ustanovljavanje uzročno posljedičnih veza premaza i otisnutog kartona u svrhu unapređenja mehaničkih, estetskih i uporabnih svojstava ambalaže. Iz tog razloga se optimiranje biorazgradljive kartonske ambalaže upotrebom PCL premaza koji je modificiran različitim nanočesticama; cinkovim oksidom (ZnO), silicijevim dioksidom (SiO<sub>2</sub>) i aluminijskim dioksidom (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Definirao se utjecaj PCL premaza s nanočesticama (PCL nanokompozitni premaz) na kolorimetrijska svojstva otisnutog kartona, utjecaj na adhezivnost takve dvoslojne ambalaže i utjecaj na kompatibilnost kartona i

polimera te polimera i nanočestica. Zatim se ispitala postojanost uzoraka na ubrzanu degradaciju, otpornost otiska na otiranje, barijerna, toplinska i mehanička svojstva kao i mehanička stabilnost različitih ambalažnih oblika (valjka, trostrane, četverostrane, peterostrane i šesterostrane prizme).

Hipoteze istraživanja:

*H1<sub>tem</sub> - određivanje specifičnih svojstava (fleksibilnost, čvrstoća, hidrofilnost-hidrofobnost, vrsta, sastav i debljina) kartona i premaza omogućit će učinkovito pronalaženje ekonomski i ekološki prihvatljivog postupka oplemenjivanja kartonske ambalaže*

*H2<sub>tem</sub> - uspostavljanjem kohezijskih veza postići će se dobra adhezivnost između otisnutog kartona i premaza što osigurava stabilnost i otpornost na mehanička naprezanja*

*H2<sub>pom</sub> - sadržaj nanočestica u matrici PCL polimera unaprijedit će mehanička i optička svojstva premaza uslijed uspostave interakcija između polimera i nanočestica*

*H3<sub>tem</sub> - definiranjem korelacije između optimalnih zaštitnih premaza i oblikovanja ambalaže uspostavlja se funkcionalna razina iskoristivosti materijala i dizajna*

*H3<sub>pom</sub> - Modifikacija premaza nanočesticama koje apsorbiraju UV dio spektra će usporiti postupak blijedenja otisnute boje*

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Ambalaža

Ambalaža je rezultat procesa oblikovanja, evaluacije funkcionalnosti i proizvodnje [18], a obzirom na proizvod ima zaštitnu, skladišno-transportnu, prodajnu i uporabnu funkciju. Pojam ambalaže nije jednostavno definirati zbog njezine višestruke uloge. Prema Pravilniku o ambalaži i ambalažnom otpadu, ambalaža je svaki proizvod, bez obzira na prirodu materijala od kojeg je izrađena, koji se koristi za držanje, zaštitu, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe, od sirovina do gotovih proizvoda, od proizvođača do potrošača [19]. Pravilnikom su također definirani još neki pojmovi poput:

- *Jednokratna ambalaža* - ambalaža izrađena samo za jednu uporabu.
- *Povratna ambalaža (višekratna)* - ambalaža koja se, nakon što se isprazni, ponovno upotrebljuje u istu svrhu i čiju višekratnu uporabu osigurava proizvođač sustavom pologa (kaucije) ili na neki drugi način.
- *Prodajna ili primarna ambalaža* - najmanja ambalažna jedinica u kojoj se proizvod prodaje ili daje konačnom potrošaču.
- *Skupna ili sekundarna ambalaža* - ambalažna jedinica koja sadrži više proizvoda u primarnoj ambalaži, tako da je proizvod pristupačan potrošaču u skupini ili služi samo u svrhu punjenja polica na prodajnom mjestu, a može se izdvojiti od proizvoda bez da utječe na njegove karakteristike i uzeti pojedinačno.
- *Transportna ili tercijarna ambalaža* – zaštitna ambalaža koja omogućava prijevoz, pretovar i rukovanje određenom količinom proizvoda pakiranog samo u prodajnoj ili i u prodajnoj i skupnoj ambalaži; ovoj vrsti ambalaže ne pripadaju spremnici (kontejneri) za cestovni, željeznički, brodski i zračni prijevoz robe.

Zaštitna funkcija ambalaže mora osigurati proizvod od trenutka pakiranja, transporta, skladištenja pa sve do konačne uporabe kod potrošača, štiti integritet proizvoda od djelovanja vanjskih fizičkih utjecaja poput gnječenja, lomljenja te drugih promjena oblika i oštećenja. Ukoliko se radi o ambalaži namirnica, tada bi ona trebala osigurati proizvod od djelovanja vanjskih utjecaja koji mogu dovesti do fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških promjena. Pojam koeficijenta zaštitne funkcije ambalaže predstavlja rezultantu ukupne zaštite ambalaže od svih nepovoljnih utjecaja [20]. Na temelju njegove brojčane vrijednosti donosi se ocjena o potrebi pakiranja i značaju ambalaže u konkretnom slučaju (veća vrijednost – veći značaj pakiranja i zaštite). Na primjer, praćenjem vremena trajnosti upakirane namirnice i usporedbom s vremenom trajnosti iste neupakirane namirnice, pod istim uvjetima dolazi se do

brojčane vrijednosti koeficijenta zaštitne funkcije ambalaže. Matematički izraz za taj koeficijent je:

$$\tau_z = \frac{\tau_p}{\tau_n}$$

Gdje je:

$\tau_z$  = koeficijent zaštitne funkcije ambalaže,

$\tau_p$  = vrijeme trajnosti upakirane namirnice;

$\tau_n$  = vrijeme trajnosti neupakirane namirnice.

Uobičajene vrijednosti koeficijenta zaštitne funkcije pravilno odabrane ambalaže iznose:

1-2 = za svježe lako pokvarljive namirnice;

10 – 100 = za sušene i higroskopne namirnice;

100 – 1000 za sterilizirane namirnice.

### **2.1.1. Ambalažni materijali**

Odabir ambalažnog materijala je najvažniji element kreiranja ambalaže i utječe na mnoge njene osobine. Osim navedenih zaštitnih svojstava, o materijalu ovisi skladišna, prodajna i uporabna funkcija ambalaže. Ambalažni materijali su svi oni materijali koji se koriste za izradu cijelog ili samo nekog dijela ambalaže. U općem smislu osnovne sirovine koje se smatraju ambalažnim materijalima su: drvo, metal, staklo, nafta i zemni plin, tekstilne sirovine, nemetali i druge sirovine [20,21]. Papir, polimeri, staklo, aluminij i čelik su najkorišteniji ambalažni materijali iako je u zadnje vrijeme povećana uporaba obnovljivih materijala poput škroba i celuloze [22]. Osnovna svojstva materijala, sa stajališta zaštitnih funkcija, su postojanost i nepropusnost. Ambalažni materijal mora biti dovoljno mehanički, kemijski i biološki, a u nekim slučajevima, termički i optički postojan [23]. Mehanička postojanost omogućava materijalu da se suprotstavi deformacijama i vanjskim mehaničkim silama. Površina ambalaže neprestano je izložena vanjskim čimbenicima koji mogu utjecati na mehaničku i vizualnu postojanost. Unutarnja površina ambalaže mora biti prilagođena robi te kemijskom i biološkom djelovanju koji se mogu razviti u tom kontaktu. Pri izboru materijala za pakiranje namirnica mora se voditi briga o netoksičnosti te neutralnosti mirisa i okusa. Nepropustljivost ambalažnog materijala može biti mehanička (propuštanje sadržaja), kemijska (propuštanje nepoželjnih kemijskih utjecaja) i optička (propuštanje svjetla). Svi materijali imaju svoja tehnička i proizvodna ograničenja, pri tom i različite mogućnosti recikliranja i oporabe.

Krajnji cilj je proizvesti lako obradivi, postojan materijal male prostorne mase, dobrih mehaničkih i barijernih svojstava i pristupačne cijene, a da pri tom nije štetan za okoliš tj. da se jednostavno reciklira ili kompostira. Direktiva Europske komisije o ambalaži i ambalažnom otpadu (94/62/EC) ima za cilj uskladiti gospodarenje ambalažnim otpadom te minimizirati utjecaj ambalaže i ambalažnog otpada na okoliš, izbjegavanjem prepreka za trgovinu, narušavanje i ograničavanje tržišnog natjecanja unutar zajednice.

Direktiva je postavila ciljeve vezane za oporavak (60%) i reciklažu (55%) ambalažnog otpada, koji su se trebali ispuniti do 31. prosinca 2008., kao i specifične ciljeve za recikliranje materijala; za staklo (60%), papir i karton (60%), metale (60%), plastiku (22,5%) te drvo (15%). Nakon 2008. godine sve države članice morale su prihvatiti postavljenu tezu, ali su mogle i same uvesti svoje veće ciljeve. Propisi za ambalažu provode se Direktivom o ambalaži kroz sustav 'odgovornost proizvođača', koji je proširenje načela "onečišćivač plaća". Ovaj sustav omogućava da proizvođači (koji obrađuju više od 50 tona ambalaže godišnje) budu odgovorni za ispunjavanje njihovih udjela u gore navedenim ciljevima [24].

### **2.1.2. Oblikovanje kartonske ambalaže i prepoznatljivost proizvoda**

Osim materijala, oblikovanje ambalaže također ima znatan utjecaj na sve funkcije ambalaže. Prvenstveno mora biti prilagođeno samom proizvodu i transportu. Oblik ambalaže i uložnice mogu znatno zaštititi proizvod od mehaničkog udara i poboljšati svojstvo slaganja (*stackability*), a time unaprijediti cijenu transporta [20,25,26]. Osim smanjivanja utjecaja mehaničkog djelovanja na proizvod, oblikovanje ima važnu uporabnu funkciju. Krajnjem potrošaču je potrebno osigurati jednostavno i praktično korištenje zapakiranog proizvoda [27–29]. Istraživanja također pokazuju da se 75% odluke o kupovini proizvoda donosi trenutno te da sama ambalaža ima značajan utjecaj na donošenje odluke [30]. Zbog povećavanja korporacijskih ulaganja u razvoj i oblikovanje ambalaže potaknuta su istraživanja o tome kako ambalaža utječe na potrošača i njegova očekivanja. Provedene su analize utjecaja pojedinih elemenata (materijala, oblika i boje) na želju za kupovinom [31–34]. Oblik je uz boju jedan od najvažnijih prodajnih elemenata ambalaže.

Marketing je usmjeren na prodaju proizvoda. Proizvod i ambalaža u procesu oglašavanja i prodaje najčešće čine nerazdvojivu cjelinu [35]. Keller opisuje ambalažu kao jednu od pet elemenata *branda* (ostali se odnose na ime *branda*, logo i simbol, tekst i slogani) [36]. Također, klasificira ambalažu kao element koja u funkciji *branda* djeluje kao simbol, često ključan prilikom ponude proizvoda. Studije se intenzivno bave proučavanjem integriranim

djelovanjem ambalaže s ostalim ekstrinzičnim stimulansima na percepciju kvalitete i evaluacije proizvoda, ispituju komunikativne kompetencije, vizualni utjecaj, trajanje pažnje prilikom odabira i utjecaj veličine ambalaže na ponašanje potrošača [37–47].

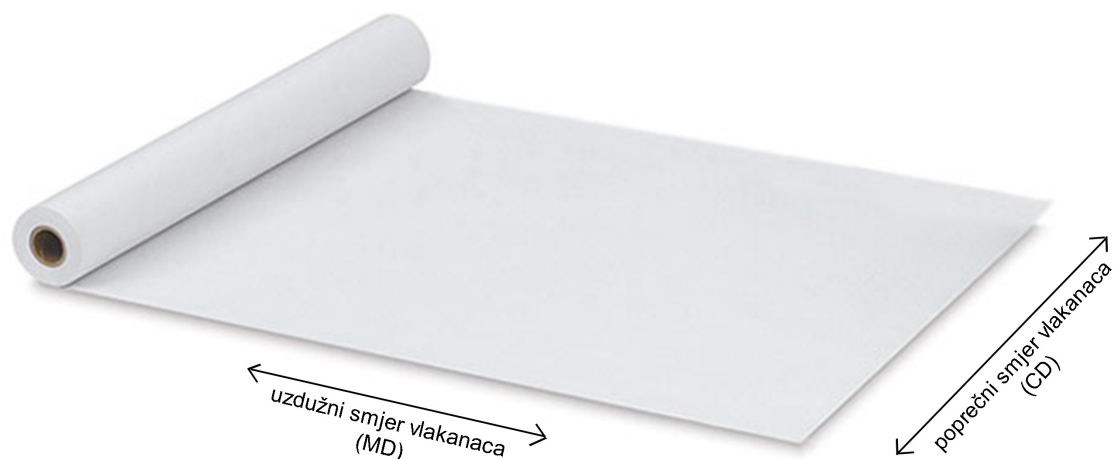
Prepoznatljivost *branda* uz pomoć ambalaže se može podijeliti na dvije komponente: grafičku i strukturalnu [48]. Obje komponente (grafička: boja, tipografija, logo, slika, i strukturalna: oblik, veličina, materijal) mogu konotirati simboliku jer navedeni atributi često komuniciraju prepoznatljivo značenje u kulturi. Za razliku od oglašavanja, ambalaža je alat marketinškog komuniciranja koje je opipljive naravi. Ona postaje sastavni dio životnog iskustva jer je se zajedno s proizvodom unosi u životni prostor i koristi, u nekim slučajevima, i na svakodnevnoj bazi [49].

U svim koracima procesa, od marketinga do prodaje proizvoda i korištenja, *brand* mora biti prepoznatljiv i usklađen kroz različite medije prikazivanja. Zato veliku važnost imaju kvaliteta prikaza *branda*, oblikovanje i reprodukcija boje na ambalaži.

## 2.2. Karton

Kartoni i papiri su uglavnom pločasti materijali građeni od isprepletenih celuloznih vlakana dobivenih mehaničkom i kemijskom obradom sirovina biljnog podrijetla. Celulozni materijali imaju veliku ulogu u ambalažnoj industriji od kojih se kartoni najčešće koriste u komercijalnoj ambalaži. Transparent Market Research je 4. travnja 2016. godine objavio da je tržište kartonske industrije vrijedno 122.69 milijardi \$, a do 2024. se projicira vrijednost od 227.47 milijardi \$ [50]. Izvješće Smithers Pira iz 2010. godine je objavilo da je 2009. godine udio celuloznog materijala u svjetskoj ambalažnoj potrošnji činio 38% tržišta [51], a izvješće iz 2014. objavilo je da celulozni materijal obuhvaća 42% luksuzne ambalaže [52].

Postoji mnogo osobina papira po kojima se oni dijele. Podjela papira i kartona obzirom na karakteristike može biti prema: gramaturi, sastavu, strukturi, gustoći, debljini, dimenzijalnoj stabilnosti, hrapavosti, glatkoći, barijernim svojstvima, optičkim svojstvima itd. Prilikom izrade papira i kartona celulozna vlakna se uvijek dominantno orijentiraju u smjeru kretanja sita. Nakon što se papir izreže na format važno je poznavati orijentaciju vlakanaca u papiru jer ono znatno utječe na fizikalna i mehanička svojstva, što je važno za daljnji postupak obrade i upotrebe papira. Uzdužni smjer vlakanaca (MD) je onaj u kojem su celulozna vlakna orijentirana paralelno uz dužu stanicu role, dok je poprečni smjer vlakanaca (CD) onaj u kojem su celulozna vlakna orijentirana okomito uz dužu stanicu role (slika 2.1.).



**Slika 2.1.** Poprečni i uzdužni smjer vlakanaca s obzirom na proizvodnju

Karton je materijal sastavljen od tri ili više slojeva pretežno celuloznih vlakana proizvedenih od drva. Količina zastupljenosti recikliranih vlakana definira cijenu, optička, mehanička i kemijska svojstva kartona. U klasifikaciju kartona pripadaju papirni materijali gramature od

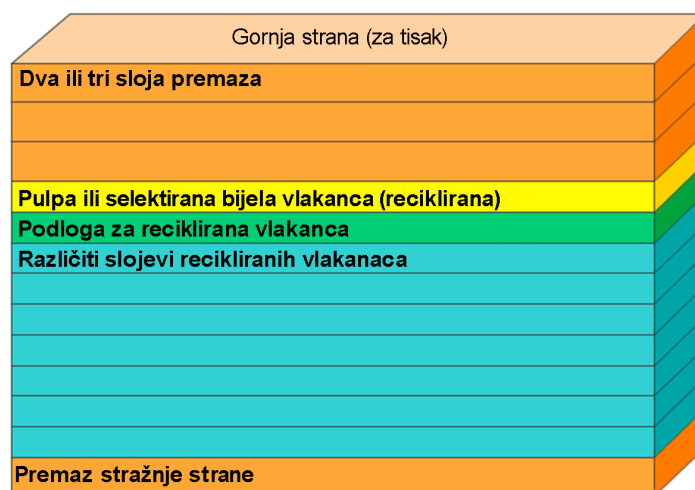
230 - 600 g/m<sup>2</sup>. Prednosti celuloznih materijala su: jeftina proizvodnja, biorazgradljivost, mogućnost recikliranja, jednostavna grafička obrada, premazivanje, lakoća oblikovanja, mala masa i jednostavnost unapređenja svojstava u procesu proizvodnje [4,20,53]. Korištenje materijala na bazi vlakana ima mnogo prednosti u usporedbi s plastičnom ambalažom, kao što su održivost, mogućnost recikliranja i omjer težine i krutosti [54]. Primarna namjena ove vrste materijala je proizvodnja fleksibilne, polu-krute i krute ambalaže [55]. Kartonske ambalaže imaju široku primjenu naročito zbog velikog udjela recikliranog papira, a nakon upotrebe mogu se ponovo reciklirati. S obzirom na udio recikliranog papira mijenjaju se i svojstva (kvaliteta) kartona, a time se mijenja i njegovo područje primjene. DIN Standard 19303:2005-09 klasificira vrste jednoslojnih kartona po opisu proizvodnje gornje strane, glavnog sastava i stražnje strane (tablica 2.1.). Glavne mehaničke karakteristike kartona ovise o dominantnom sastavu srednjeg sloja, a na barijerne utječu i premazi na stražnjoj i prednjoj strani. Nedostaci kartonske ambalaže očituju se u propusnosti atmosferilija, smanjenoj vodootpornosti i lakom oštećenju pri manjim mehaničkim udarima.

**Tablica 2.1.** Klasificiranje kartona prema standardu DIN 19303:2005-09

Prvo slovo način proizvodnje gornje strane	Drugo slovo glavni sastav	Broj
A = satinirani G = premazani U = nepremazani	Z = izbijeljena djevičanska kemijska pulpa C = djevičanska mehanička pulpa N = neizbijeljena djevičanska kemijska pulpa T = reciklirana/sekundarna vlakna D = reciklirana/sekundarna vlakna sa sivom stražnjom stranom	Za sve osim D klase: 1. bijela stražnja strana 2. bež stražnja strana 3. smeđa stražnja strana  Samo D klasa (gustoća): 1. veće od 1.45 cm <sup>2</sup> /g 2. između 1.3 cm <sup>2</sup> /g i 1.45 cm <sup>2</sup> /g 3. manje od 1.3 cm <sup>2</sup> /g

GD kartoni se dominantno izrađuju od otpadnih papira ili recikliranih celuloznih vlakanaca. Sastoje se od više slojeva, a za svaki sloj upotrijebljena je određena vrsta sirovog materijala. Na gornjoj strani, povrh sloja pulpe ili selektiranih bijelih vlakanaca najčešće postoji nanos od dva do tri sloja premaza koji imaju ulogu poboljšavanja svojstva za tisak (slika 2.2.).





**Slika 2.2.** Prikaz presjeka GD vrste kartona

Prilikom poboljšavanja svojstava celuloznih materijala (keljenje) često se upotrebljavaju različiti polimerni materijali: melanimske smole, uretanski voskovi, parafin, i drugi sintetski materijali poput poli(vinil-klorida), poli(vinil-akrilata), poli(vinil-acetata), poliizooftena, polistirena, polietilena, celuloznih estera, lateksa i silikona. Postupci keljenja polimerima su: ekstruzijom, raspršivanjem, kaširanjem, namakanjem, premazivanjem i dodavanjem prilikom izrade papira i kartona [20,53,55].

Papir i karton predstavljaju veliki udio biorazgradljive organske komponente komunalnog otpada. Celuloza i hemiceluloza iz otpadnog papira i kartona mogu se vrlo lako razgraditi. Poznato je da su celulozni materijali podložni biorazgradnji prisutnoj u kompostiranju ili biometanizaciji. Hranom onečišćena kartonska ambalaža nije poželjna u reciklažnim postrojenjima zbog otežanog čišćenja što može dovesti do problema kontaminacije. Osim ovih problema, kartonska ambalaža se u većini slučajeva ne reciklira de-inking metodom te se ne izbjeljuje pa prisutnost određenih kemijskih tvari može usporiti proces biorazgradnje.

U kartonskoj industriji se također istražuju biopolimerni materijali u svrhu zamjene sintetskih [5,8,56–58]. Pokušavaju se postići slična i bolja svojstva uz svojstvo degradacije polimera nakon što je ambalaža prošao životni vijek. Na taj način karton zadržava svoju kompostabilnost i olakšava procese recikliranja.

Polimerni premazi za unapređenje svojstava kartona se uglavnom upotrebljavaju prije procesa tiska. Apliciraju se prilikom proizvodnje i služe za poboljšanje mehaničkih i barijernih svojstva te kao završni sloj kojim se karton prilagođava tehnici tiska [4,8–11].

Prilikom oblikovanja prodajne ambalaže često se nakon otiska koriste lakovi. Premazivanje nakon procesa tiska dominantno služi estetskim svojstvima (dobivanje sjajne površine), zaštititi

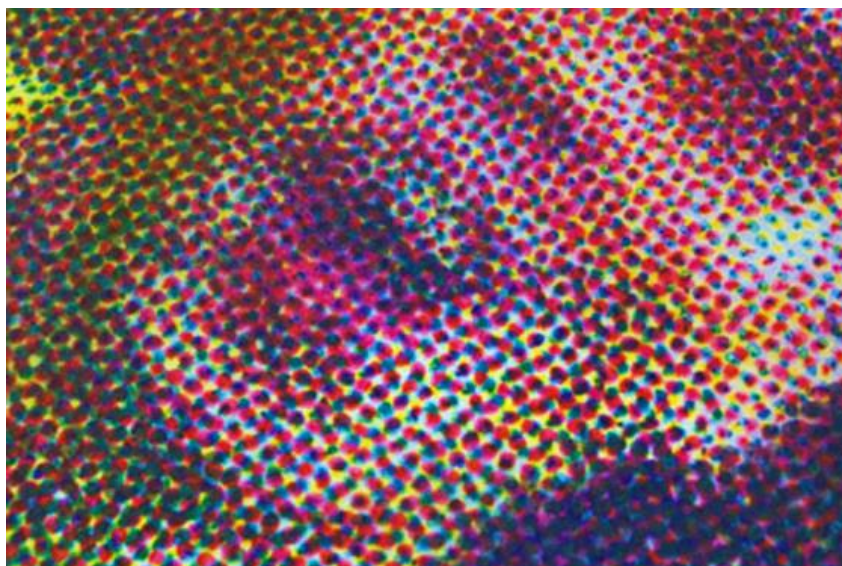
otiska od otiranja i inhibiranju neugodnih mirisa otisnutih boja pri čemu često imaju posljedicu oslabljivanja određenih mehaničkih svojstava materijala i ponekad neočekivani utjecaj na reprodukciju boja. Dije se na uljne i vododisperzivne lakove, i na sjajne i mat lakove. Najčešće su otopljeni u otapalu koje ishlapi stvarajući prevlaku na papiru/kartonu. Lakovi koji se najčešće koriste u procesu tiska su na osnovi vinilnih smola, celuloznog nitrata, poliamidni lakovi, organosolne disperzije alifatskih ugljikovodika, modificirani polipropileni, epoksifenolne smole, stiren akrilata i drugi. Većina tih spojeva nije sklona brzom degradaciji i kao takvi otežavaju proces recikliranja i biodegradacije.

## **2.3. Tisak**

Tisak je potreban za višestruko reproduciranje istovrsnih primjeraka određene slike, teksta ili njihove kombinacije. Za proces otiskivanja potrebni su stroj za tiskanje, podloga i tiskarska boja. Glavni načini tiskanja su takozvani duboki, plošni i visoki tisak. U novije vrijeme sve više se koristi digitalni tisak, ali trenutno se češće upotrebljava za manje naklade. Podloga na kojoj se otiskuje može biti bilo koji materijal koji je prilagođen za stroj na kojem se tiska i koji ima odgovarajuća fizikalno-kemijska svojstva za prihvatanje tiskarske boje. Najčešće podloge su celulozni materijali (papir i karton), a često se koriste i plastični, metalni i tekstilni materijali. Tiskarske boje koje se koriste su dominantno svojstvima prilagođene tehnici tiska tj. stroju za tiskanje. Najčešće se razlikuju prema sastavu, gustoći, viskoznosti i vrsti pigmenta. Bojani pigmenti se dobivaju od mineralnih, organskih ili solno taloženih tvari, dok se crni i bijeli pigmenti uglavnom dobivaju od anorganskih tvari. Pri tiskanju prehrambene ambalaže naročito je važno koristiti tiskarske boje koje nisu toksične i koje ne migriraju u hranu. Za tiskanje prodajne kartonske ambalaže najčešće se koristi plošni tj. ofsetni tisak. Bazira se na prijenosu boje sa tiskovne forme preko prijenosnog cilindra na podlogu. Zbog tehnologije tiska koriste se boje na uljnoj bazi koje se radi potencijalnih neugodnih mirisa često premazuju sjajnim ili mat lakovima.

### **2.3.1. Reprodukcija boje**

U procesu tiska za reprodukciju cijelog opsega boja koristi se suptraktivno miješanje boja. Boje koje se uobičajno koriste su cijan (C), magenta (M) i žuta (Y), a zbog nedostataka pri miješanju boja uz njih se koristi i crna (K) [59,60]. Opseg boja se dobiva koristeći raster (slika 2.3.). Postoje različite vrste rastera, ali svi se baziraju na principu optičke pokrivenosti površine. To znači da je boja konstantna, a varira veličina i/ili gustoća rasterskih točaka. Ton, svjetlina i zasićenost boje ovise o pokrivenosti površine u različitim udjelima procesnih boja (CMYK). Opseg boja koje se mogu reproducirati je uvijek ograničen svojstvima boja koje se miješaju. Veći opseg se postiže povećanjem broja boja tiska (crvena, zelena, svijetli cijan, svijetla magenta i sl.). Pri tisku prodajne ambalaže uz procesne boje često se koriste i individualne boje (takozvane spot boje) koje služe naglašavanju bitnih elemenata dizajna ambalaže, poput slike proizvoda ili vizualnog identiteta.



**Slika 2.3.** Raster ofsetnog CMYK otiska

### **2.3.2. Upravljanje bojom**

Reprodukcija boja se može razlikovati obzirom na različite tiskarske boje i različite podloge na kojima se tiska. Prije tiska potrebno je prvenstveno osiguravanje uvjeta u kojem će se definirane vrijednosti boja dosljedno i predvidivo prenositi kroz tijek reproduksijskog procesa. Pri tom se koristi sustav upravljanja bojama (*Color management*) koji najčešće koristi CIELab prostor boja kao referentni. Navedeni prostor boja je neovisan o uređaju i definira boju na bazi percepcije standardnog promatrača [61]. Drugi neovisni prostori boja su XYZ i CIELUV. Vizualni prikaz na ekranima koristi aditivno miješanje (crvena R, zelena G i modra B) pri prikazu boja. Različiti prikazi boja, tj. različiti uređaji imaju svojstvene opsege boja. Da bi se moglo upravljati bojama potrebno je imati odgovarajući ICC profil (International Color Consortium). ICC profil je datoteka koja opisuje ponašanje, tj. karakterizira uređaj, na način da povezuje vrijednosti boja koje daje uređaj s vrijednostima boja neovisnim o uređaju (CIELab vrijednosti). Postoje tri vrste profila: ulazni profil, profil ekrana, izlazni profil [61]. Za postizanje vjerne reprodukcije boja potrebno je dobro definirati izlazne profile. Na reprodukciju boja utječu: tehnika tiska (uređaj/tiskovna forma), svojstva i broj boja koje se koriste pri otiskivanju, vrsta podloge, plastificiranje i lakiranje. Zbog toga je potrebno izraditi ICC profile za sve kombinacije čimbenika koji mogu utjecati na kvalitetu reprodukcije.

## 2.4. Polimerni materijali

Polimerni materijali su organski sintetski materijali za čije se dobivanje kao osnovna sirovina koristi nafta. Osim polimera, polimerni materijali mogu sadržavati dodatke (aditive) koji unapređuju svojstva materijala ili ih prilagođavaju određenoj namjeni. Primjerice, oni polimerni materijali koji se koriste u građevinarstvu sadrže usporivače gorenja, dok ambalažni materijali za pakiranje hrane osim usporivača gorenja mogu sadržavati hvatače kisika, tekstilna vlakna s posebnim namjenama te antimikrobne dodatke. Drugim riječima, aditivi se dodaju s obzirom na područje primjene, a uz specifične dodatke polimerni materijali sadrže osnovne dodatke kao što je omekšivač, punilo, pigmenti i dr. Prednosti polimernih materijala su: niska gustoća (lagani su), dobra mehanička i dobra izolacijska svojstva (toplinska i električna), dobra otpornost prema vodi (mnogi su otporni prema kiselinama i lužinama), ne korodiraju, lako se oblikuju, dobro upijaju vibracije te imaju niski faktor trenja zbog čega su otporni na trošenje. Nedostaci su im velika voluminoznost, niska toplinska postojanost, nisu biorazgradljivi te to što za svoje dobivanje koriste neobnovljive izvore sirovina. Zbog širokog spektra dobrih svojstva imaju iznimno veliku primjenu u svakodnevnom životu, ali i u različitim industrijama: koriste se u medicini (naočale, leće...), građevinarstvu (cijevi, prozori i vrata, toplinska izolacija...), elektronici (kao izolatori za izradu kabela, kućišta), sportu (sportska odjeća i oprema gotovo je u potpunosti od sintetskih materijala), tekstilnoj industriji (danas je gotovo 90% vlakana sintetskih) te industriji ambalaže (danas gotovo 60% ambalažnih materijala čine polimerni materijali).

Polimerna ambalaža se dijeli na fleksibilnu i krutu. Fleksibilna plastična ambalaža je po izvješću Smithers Pira iz 2010. imala 13% udjela u svjetskoj ambalažnoj potrošnji, dok je kruta plastična ambalaža imala 21% udjela [51]. Najzastupljenije vrste polimera su polietilen (PE) i polipropilen (PP), polietilentereftalat (PET), polistiren (PS) te poli(vinil-klorid) (PVC). Polimerni materijali imaju značajan utjecaj u razvoju ambalaže kao samostalni materijal i kao komponenta višeslojnog materijala. Postigli su veliki uspjeh u prehrambenoj industriji zbog svojih svojstava koja ispunjavaju temeljne zahtjeve tržišta namirnicama. Omogućili su zadržavanje izvorne svježine hrane s naglaskom na zdravstvenu ispravnost (sigurnost hrane) i zaštitu od različitih kemijskih, mehaničkih i mikrobioloških utjecaja [62–65]. Odlaganje polimernih materijala nakon upotrebe danas predstavlja značajan problem zbog stvaranja velikih količina polimernog otpada uslijed njihove široke upotrebe. Rješenje ovog problema može se pronaći u razvoju modificiranih sintetskih polimera kako bi se ubrzali procesi

degradacije i u razvoju modificiranih prirodnih polimera kako bi se unaprijedila njihova svojstva i kako bi zamijenili sintetske polimere biopolimerima [66,67].

#### **2.4.1. Sintetski polimeri**

Polimeri su organski sintetski materijal (tvari) koje se dobiva sintezom monomera odnosno kemijskim povezivanjem velikog broja monomernih istovrsnih jedinica u makromolekulu tijekom polimerizacije. Kako se dobivaju sintezom u industrijskim postrojenjima tako su dobili naziv „sintetski polimeri“. Monomeri su niskomolekularne tvari (kemijski spojevi) kao što je etilen, propilen i drugi. Struktura polimera određena je vrstom i brojem monomernih jedinica, njihovom konfiguracijom i konformacijom te nadmolekularnom strukturom. Polimeri se dijele na plastomere i elastomere, dalje se plastomeri dijele na polioplaste (termoplasti) i duromere (termoseti), a elastomeri su zapravo kaučuci, odnosno gume. Navedena podjela polimera je s obzirom na njihova mehanička svojstva budući da plastomeri podliježu plastičnoj deformaciji, a elastomeri elastičnoj deformaciji. Nadalje, polimeri se mogu podijeliti s obzirom na kemijski sastav na poliolefine (polietilen, polipropilen), poliestere, poliuretane i poliamide. Mogu se podijeliti i s obzirom na područje primjene: plastika, guma, vlakna, ljepila, boje i lakovi. Prema strukturi polimere razlikujemo kao kristalne i amorfne. Kristalne polimere karakterizira kristalna (tvrda) faza koja nije u potpunosti pravilna kristalna struktura već semikristalna. To znači da kristalnost nije ostvarena na atomskom nivou već na nadmolekulskom, gdje su molekule i segmenti molekula uredno i pravilno posloženi i pritom međusobno povezani sekundarnim vezama. Stupanj kristalnosti polimera karakterizira se određivanjem temperature taljenja ( $T_m$ ). Amorfne polimere karakterizira amorfna (meka) faza u kojoj su duge polimerne molekule poredane bez reda i pravila te su međusobno isprepletene, a kako nema međusobnih steričkih smetnji lanci polimera gibaju se tzv. Brown-ovim gibanjem. Pokretljivost lanaca karakterizira se temperaturom staklastog prijelaza ( $T_g$ ) gdje niža vrijednost  $T_g$  označava veću pokretljivost lanaca (kao kod elastomera).

Danas se pod pojmom polimer podrazumijevaju sve sintetske i prirodne makromolekule, kao i njihove modifikacije. Uz klasičnu podjelu na polioplaste i elastomere danas su poznati i drugi novi materijali koji se neprekidno istražuju i razvijaju; termoplastični elastomeri (ionomeri, blok kopolimeri, ataktički-izotaktički polimeri), polimerne mješavine, polimerni (nano)kompoziti, polielektroliti, anorganski polimeri te biopolimeri.

Termoplastični elastomeri (TPE) su materijali koji na sobnoj temperaturi pokazuju svojstva elastomera, a pri povišenim temperaturama imaju svojstvo plastomernih materijala i prerađuju se tehnikama karakterističnim za plastomere.

Sintetski polimeri imaju brojne prednosti u usporedbi s prirodnim materijalima: dobri toplinski i električni izolatori, otpornost prema vodi i vodenoj pari, mnogi su otporni prema kiselinama i lužinama, postojani prema svjetlu, nisu podložni koroziji, lako se oblikuju, dobro upijaju vibracije i otporni su na trošenje. Zato ne iznenađuje podatak da polimerni materijali, sa visokim udjelom sintetskih polimera, zastupaju preko 34% svjetske ambalažne potrošnje.

Prevladavajući udio polimerne prodajne ambalaže je nepovratan iz praktičnih i ekonomskih razloga tržišta. Nakon što je zadovoljila svoje funkcije polimerna ambalaža postaje otpad. Velike količine polimerne prodajne ambalaže predstavljaju ekološki problem. Glavni problem sintetskih polimernih materijala čine ona svojstva koja su iz aspekta očuvanja namirnica prednost, poput otpornosti na kemijski utjecaj i postojanost prema svjetlu. Vrijeme prirodne degradacije sintetskih polimera je između 30 i 500 godina, ovisno o sastavu i o izloženosti drugim faktorima poput zraka, sunca, vode, topline, drugog otpada itd. [68–70]. Znanstvenici rješenje ovog problema znanstvenici razvijaju u dva smjera; metodama modifikacije sintetskih polimera koje bi ubrzali procese degradacije (oxo – biorazgradljivi polimeri), i modificiranjem prirodnih polimera kako bi se postigla svojstva slična sintetskim [66,67]. Obije metode razvijaju takozvane biopolimere.

#### **2.4.2. Biopolimeri**

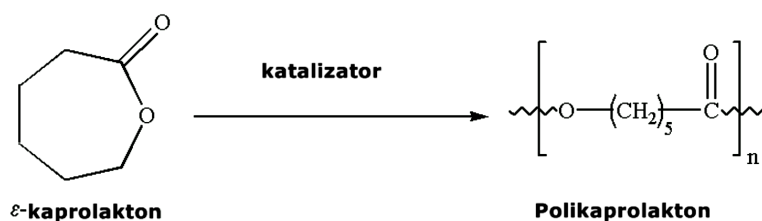
Biopolimeri i/ili prirodni polimeri su vrsta polimera koja nastaje biosintezom u živim organizmima (škrob, proteini, peptidi i DNA i RNA u kojima su monomerne jedinice; šećer, aminokiseline i nukleotidi) i/ili se kemijski sintetiziraju iz bioloških sirovina (materijala) kao što su šećer, škrob, prirodne masti i ulja. Dakle, biopolimere koji nastaju biosintezom u prirodi nazivamo bioizvornim polimerima, a one koji nastaju sintezom monomerne jedinice na osnovi bioresursa nazivamo polimerima s bioosnovom. Biopolimeri oduvijek postoje u prirodi, a neki od njih su biorazgradljivi jer se razlažu na vodu i ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) uz pomoć mikroorganizama, dok su neki kompostabilni što znači da se kompostiraju i razlažu do 90% u roku od šest mjeseci, a neki se ne razlažu i ne uklapaju u prirodne tokove, tj. nisu biorazgradljivi, kao primjerice prirodna guma, jednako kao ni većina sintetskih polimera. Postoji nekolicina sintetskih polimera koji jesu biorazgradljivi kao što su poliglikolid (PGA),

PCL i poli(vinil-alkohol) (PVA) pa se stoga ubrajaju u biopolimere. Danas se sve više istražuju biopolimeri s bioosnovom, primjerice polilaktid (PLA) i poli(-hidroksialkanoati) (PHAs), uključujući poli(-hidroksibutirat) (PHB) i mikrobn polisaharide kao što su pulan i kurdlan [71,72]. Prirodni polimeri uglavnom imaju slaba mehanička i barijerna svojstva te veću cijenu proizvodnje u odnosu na sintetske polimere. Zbog toga ne postoji njihova široka upotreba u ambalažnoj industriji, ali se često koriste u medicini (biokompatibilni su). Jedna od metoda prevladavanja prepreka korištenja prirodnih polimera je izrada hibridnih materijala i kompozita; takvi polimeri se onda koriste u višeslojnim materijalima ili se izrađuju nanokompoziti [73,74].

Najveća prednost biopolimera je njihova biorazgradljivost. Iz tog razloga se naziv „biopolimer“ dodjeljuje svakom polimeru koji se u vremenskom razdoblju od 60 do 180 dana razgradi uz pomoć mikroorganizama u iznosu od 60-90% svoje mase.

#### 2.4.2.1. Polikaprolakton

PCL je biorazgradljiv polimer na bazi nafte, a po kemijskom sastavu je poliester. Prvi put je sintetiziran u ranim 1930-ima. Dobiva se polimerizacijom otvaranjem prstena  $\epsilon$ -kaprolaktona (slika 2.4.). U toj se reakciji kao katalizatori najčešće se koriste kositar-oktoat i alkoholi niske molekularne mase koji mogu kontrolirati rast molekulske mase polimera preko slobodnih radikala tijekom polimerizacije gdje dolazi do nastajanja otvorenog prstena 2-metil-1-3-dioksepana.



Slika 2.4. Reakcija sinteze polikaprolaktona

PCL je hidrofoban i semikristalan polimer. Kristalnost mu se smanjuje povećanjem molekularne mase. Ima dobru topljivost i izuzetnu kompatibilnost. Njegova temperatura taljenja ( $T_m$ ) iznosi oko 67 °C, a temperatura staklišta ( $T_g$ ) oko -60 °C. Na sobnoj temperaturi ima amorfnu strukturu, mekan je i nalik na gumu. Lako kristalizira i prelazi u kristalnu strukturu sličnu polietilenu s iznimnim mehaničkim svojstvima. Na sobnoj temperaturi je topljiv u kloroformu, diklormetanu, tetraklorougljiku, benzenu, toluenu, cikloheksanonu i 2-nitropropanu. Slabo je topljiv u acetonu, 2-butanonu, etil-acetatu, dimetilformamidu i



acetonitrilu, a netopljiv je u alkoholu, benzinu i dietil eteru [75]. Mehanička svojstva PCL-a su slaba jer je niske tvrdoće i niske prekidne čvrstoće, međutim ima vrlo veliko prekidno produljenje. Od barijernih svojstva pokazuje smanjenu propusnost na vodenu paru i povećano svojstvo vodootpornosti [76–78].

Nemodificirani PCL je potpuno razgradiv uz pomoć zemljanih mikroorganizama, a stupanj degradacije se može usporiti dodavanjem sintetskih polimera [79,80]. Kompatibilan je sa širokim spektrom materijala, često se miješa s drugim polimerima u svrhu poboljšanja svojstava otpornosti na naprezanje i pucanje, a kao aditiv koristi se za lakšu preradu [81]. U novije vrijeme se intenzivno istražuje u područjima medicine i farmaceutike budući da je biokompatibilan i nije toksičan. Koristi se kao sredstvo za transport lijeka unutar organizma [82,83], kao podloga za novi *in vivo* rast koštanog tkiva te razne stanične aplikacije [80,84–87]. U području pakiranja hrane istraživao se kao kompozitni film za poboljšanje svojstva otpornosti kartona prema vodenoj pari [8]. Također se istražuju različiti PCL kompoziti i nanokompoziti kako bi se unaprijedila svojstva i zamijenili postojeći sintetski polimeri [88–93], a može se koristiti kao premaz ili kao samostojeći film (kao i ostali biopolimeri) [94–96].

## 2.5. Nanočestice

Nanomaterijali su materijali čija je bar jedna dimenzija na nanorazini tj. manja od 100 nm. Najčešće se klasificiraju na temelju morfologije, veličine, sastava, ujednačenosti i aglomeracije [97]. Poznat je veliki broj različitih vrsta nanočestica od kojih mnoge potječu iz prirodnih resursa, a očekuju se i otkrića raznih drugih vrsta u budućnosti. Posljednjih su godina nanočestice postale učestali materijal za razvijanje novih primjena u komunikaciji, pohrani energije, pohrani podataka, senzorici, optici, prijenosu, zaštiti okoliša, kozmetici, biologiji i medicini zbog svojih važnih optičkih, električnih i magnetnih svojstava [98,99]. Koriste se za proizvodnju organskih i anorganskih nanokompozitnih materijala kod kojih dolazi do znatnih fizikalno-kemijskih promjena i promjena mehaničkih svojstava.

Nanočestice zbog svojih kemizama i elektromagnetskih svojstava mogu postojati u formi aerosola, suspenzija/koloida ili u aglomeriranom stanju. Veličina i morfologija nanočestice ovisi o obliku i odnosima unutar građe nanočestice. Čestice s velikim omjerima u dimenzijama su nanocjevčice i nanožice različitih oblika koje variraju u dužini, a čestice s malim odnosima u dimenzijama su sferičnog, ovalnog, kockastog, prizmatskog, spiralnog ili stupčastog oblika [100]. Čestice tvore most između glavnine materijala i atomske ili molekularne strukture zbog svoje nanoskopske veličine. Zbog specifičnosti pojedinih tvari i njihove interakcije s nanoskopskim česticama svojstva materijala u koja će se dodati nanočestice se još uvijek ne mogu u potpunosti predvidjeti [101]. Osim sastava, veličine, morfologije i svojstava nanočestica, važan čimbenik pri izradi nanokompozita je omjer materijala i nanočestica. U nekim slučajevima različiti omjeri mogu postići potpuno različita fizikalno-kemijska svojstva materijala.

Kao i u drugim područjima, nanočestice imaju sve veću implementaciju u ambalažnoj industriji. Postizanje novih svojstava i unapređenje postojećih su od velikog značaja za skladištenje i uvjete transporta što je najpotrebnije u prehrambenoj ambalaži. Nanočestice mogu doprinijeti boljim mehaničkim i barijernim svojstvima materijala, omogućavaju proizvodnju „aktivne“ ambalaže koja može osiguravati antibakterijsku i UV zaštitu proizvoda te se mogu koristiti kao senzori koji bi omogućili „pametne“ ambalaže koje informativno reagiraju na pojave patogena ili plinova u pakiranju. Važno je napomenuti da je dokazana određena štetnost nanočestica na žive organizme i okoliš. Iz tog je razloga potrebno provoditi istraživanja o mehanizama migracije nanočestica, njihove dinamike unutar organizma, metaboličkim djelovanjima i eliminacijskom procesu [102]. Toksičnost nanočestice znatno ovisi o njenoj veličini i mehanizmu utjecaja na organizam, a prilikom dodavanja u

nanokompozit ovisi o čvrstoći vezivanja u materijalu i hoće li, i pod kojim uvjetima, imati mogućnost oslobađanja u okolinu [97]. Kod modificiranja biopolimera s nanočesticama potrebno je istražiti zadržavaju li svojstva biorazgradnje i utjecaje razgradnje na okoliš i do koje mjere [103,104].

### **Aluminijev oksid**

Aluminij-oksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pojavljuju se u prirodi kao mineral korund, diaspor, gibsit. Ekstremno je stabilan, ima visoki stupanj tvrdoće, vrlo visoku temperaturu taljenja ( $2050^\circ\text{C}$ ) i otežano se vari, bezbojan je i vrlo tvrd. Kao troska je  $3\text{ g/cm}^3$  gustoće i ulazi u talinu.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pripada romboedarskom kristalnom sustavu, dok je sljedeća modifikacija kubični  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ovaj oblik ima otvorenu strukturu i pogodan je kao katalizator, ionski izmjenjivač ili stacionarna faza u kromatografiji. Nanočestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su od velikog interesa u znanstvenom istraživanju jer imaju potencijalne primjene u optici, biomedicini i elektrotehnici. Neke od primjena su: nanokompoziti, katalizator, biomaterijali, tekućina za prijenos topline, za dopremu lijeka unutar organizma, izrada matičnih ploča, prozirni optički premazi, aditiv za otpornost na habanje, premazi za površine.

### **Silicijev dioksid**

Silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ) je poznat i pod imenom silika. Pojavljuje se kao prirodni mineral kremen, kvarc, opal te u još 15 različitih oblika. Temperatura taljenja mu je visoka ( $1713^\circ\text{C}$ ). Pojavljuje se u više različitih kristalnih i amorfni modifikacija, a postoji u tri temperaturno ovisne alotropske modifikacije. Amorfni se oblici pojavljuju u širokom rasponu od hidratacije do hidroksilacije. Koloidni silicijev dioksid je disperzija amornog silicijevog dioksida u tekućini, najčešće vodi. Amorfne nanočestice se klasificiraju po načinu proizvodnje. Dije se na „vlažni“ proces (*wet process*) kojim se dobivaju silikati i silika gelovi; i na pirogene silike koje se dobivaju na visokim temperaturama i najčešće ih se naziva „dimljena“ silika (*fumed silica*). Osnovnu strukturnu jedinicu većine silika oblika i silikatnih minerala čini tetraedarski raspored četiri kisikova atoma koja okružuju centralni atom silicija. Iako Si-O veza posjeduje znatan kovalentni karakter, ovakvi materijali se mogu tretirati do dobre aproksimacije prema Paulingovom načelu koja se bave stabilnošću ionskih kristala, dakle silikatne strukture kao agregacije  $\text{Si}^{4+}$  kationa (radijus iona 41 pm) i  $\text{O}^{2-}$  aniona (radijus iona 140 pm).

$\text{SiO}_2$  kao nanočestice se istražuje za primjenu u različitim područjima. Koristi se kao punilo za ojačavanje materijala, a kao sredstvo protiv pjenjenja se najčešće koristi u proizvodnji papira, boja i tekstila. Zbog svojstava električne izolacije i niske toplinske provodljivosti često

se upotrebljava u proizvodnji akumulatora i elektroničkih uređaja. Može imati hidrofilna ili hidrofobna svojstva. Primjenjuje se još kao univerzalno sredstvo za zgušnjavanje i protiv zgrušavanja (*anticakeing agent*). Služi kao desikant, a u kozmetici se koristi zbog svojih svojstava raspršivanja svjetla.

### **Cinkov oksid**

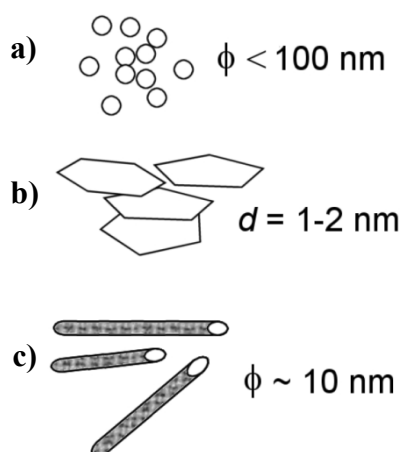
Cinkov (II) oksid (ZnO) je amfoterna molekula i pripada značajnijim spojevima cinka. U prirodi se nalazi kao mineral cinkit u obliku bijelih heksagonalnih kristala. Ima visoku temperaturu taljenja (1975 °C) i slabo je topljiv u vodi, međutim topljiv je u kiselinama i bazama tvoreći s njima soli. Kristal cinkovog oksida ima vurtitnu kristalnu strukturu (B4 tip). Tetraedarsko slaganje ZnO dovodi do strukture koja nije centralnosimetrična. Zagrijavanjem mijenja boju iz bijele u žutu, a hlađenjem ponovno prelazi u bijelu što znači da je luminiscentan. Koristi se kao fotokatalizator u fotokatalitičkim reakcijama degradacije odnosno mineraliziranja organskih onečišćenja. Prednost ZnO kao fotokatalizatora je što apsorbira UV zračenje, međutim nedostatak je što je podložan fotokoroziji.

Nanočestice ZnO imaju vrlo veliku važnost zbog širokog spektra primjene npr. kod detektora plina, kao kemijski i bio senzor, u kozmetici, optičkim i elektroničkim uređajima, za memorijsku pohranu podataka, u solarnim ćelijama, staklu za monitore i prilikom odlaganja lijekova na ciljno mjesto u organizmu [105–112]. Imaju pijezeoelektrična, magnetska, katalitička i fotokatalitična svojstva. ZnO se koristiti kao nanočestica, nanožice, nanoštapići i nanopojasi te kao druge kompleksne morfologije. Zbog stabilnosti na UV spektru koristi se u optoelektronici i razvoju lasera. Za upotrebu kod prehrambene ambalaže zanimljiv je zbog širokog spektra primjene i jakih antibakterijskih svojstava [113], velikog omjera volumen-površina, povećane površinske reaktivnosti, kemijskog mijenjanja fizikalnih svojstava te jedinstvenih termalnih, mehaničkih i električnih svojstava [114]. Klasificiran je kao generalno sigurna tvar za kontakt s hranom pa mu je to najvažnija prednost kod dodavanja nanočestica u prehrambenu ambalažu [115].

## 2.6. Polimerni nanokompoziti

Polimerni kompoziti dobivaju se iz polimera u kombinaciji s drugim materijalima, najčešće punilima i vlaknima. Materijal koji se dodaje u polimernu matricu (polimer ili polimernu mješavinu) može se razlikovati po kemijskom sastavu (npr. anorganskog porijekla) zatim po obliku i strukturi (sferične čestice različitih veličina, vlakna) te bitno mijenjaju strukturu i svojstva polimera pri čemu nastaju novi materijali – kompoziti.

Polimerni nanokompoziti su materijali koji sadrže punila nanometarskih dimenzija raspršenih u polimernoj matrici. Uobičajena nanopunila uključuju: slojevita punila (pločaste strukture nanometarske debljine sloja), vlaknasta ojačavala (nanovlakna) i nanočestice (slika 2.5.). Preduvjet postizanja dobrih svojstava nanokompozita je homogena i termodinamički stabilna disperzija punila. Drugim riječima, tijekom miješanja nanočestica i matrice (polimera) dolazi do razdvajanja čestica punila koje su povezane jakim međučestičnim vezama te do uspostavljanja interakcija (veza) nanočestica-polimer.



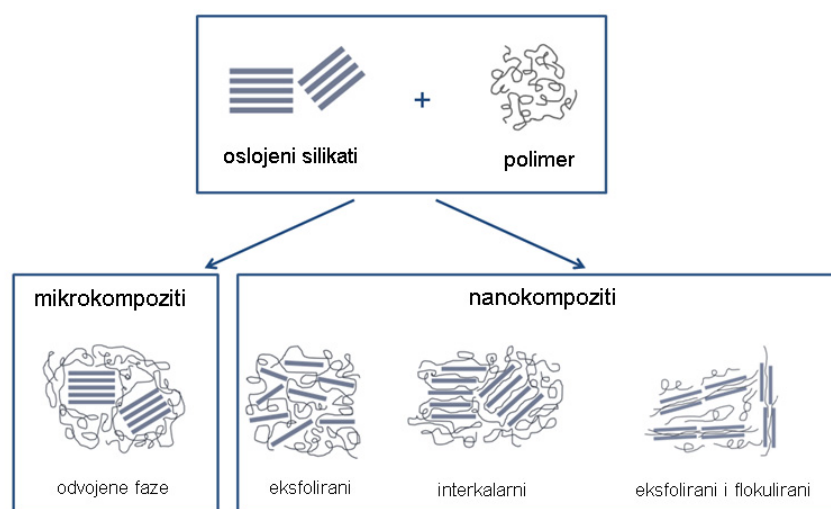
**Slika 2.5.** Nanočestice; a) sferične; b) pločaste; c) nanovlakna

Polimerni nanokompoziti poprimaju nova ili naprednija svojstva u odnosu na svojstva prije polaznih tvari. Tako se, primjerice, mehanička svojstva polimernih nanokompozita mogu deseterostruko povećati u odnosu na čisti polimer. Također, značajno se mogu unaprijediti toplinska, optička, barijerna i druga svojstva [106,116–121]. Termodinamika miješanja polimera i nanopunila može se opisati krajnjim ishodom entropijskih i entalpijskih faktora koji određuju hoće li se punilo dobro raspršiti u polimeru. Nanočestice imaju tendenciju aglomeracije zbog jakih privlačnih sila, stoga je potrebno imati povoljnu termodinamiku miješanja i u nekim slučajevima nisu dovoljni mehanički postupci miješanja. Dobra

raspršenost nanočestica se odvija pri relativno niskim koncentracijama od 1-3% volumena [122–124].

### 2.6.1. Struktura polimernih nanokompozita

Struktura polimernih nanokompozita može biti različita, a ovisi o vrsti odnosno obliku nanočestica. Primjerice, dispergiranjem slojevitih silikata mogu nastati tri tipične strukture: delaminirana (eksfolirana), interkalarna i ekfolirana/flokulirana. Delaminirana struktura nanokompozita podrazumijeva raslojavanje slojeva silikata i njihovo nasumično dispergiranje u matrici. Raslojena struktura obično pokazuje izvrsna mehanička svojstva i nepropusnost te smanjenu zapaljivost. Interkalarna struktura podrazumijeva povećano razdvajanje slojeva silikata uslijed smještaja polimernih lanaca između slojeva silikata. Ekspolirana i flokulirana nanostruktura sadrži obje strukture odnosno oba načina dispergiranja gline. Ukoliko ne dođe do dispergiranja gline na nanorazini tada se dobivaju mikrokompziti (slika 2.6).



**Slika 2.6.** Načini miješanja nanočestica s polimerima

Polimerni nanokompoziti se mogu prirediti na nekoliko načina. *Interkalacija polimera u taljevini* je postupak kojim se mješavina polimera i nanočestica zagrijava do tališta polimera pri čemu molekule polimera uspijevaju difundirati unutar slojeva nanočestica. Najčešće se postupak odvija u ekstruderu koji je ujedno i najčešća korištena metoda u komercijalnoj proizvodnji. Iako je proces ograničen na termoplaste moguće je primjenom reaktivnog injekcijskog prešanja na taj način proizvoditi duromere. *Interkalacijom polimera iz otopine* nanočestice dispergirane u organskom otapalu se dodaju otopini polimera. Prilikom isparavanja otapala formira se nanokompozit. *In situ* sinteza je postupak kojim se

polimerizacija započinje dok se nanočestice nalaze u kapljevitom monomeru ili otopini monomera. Polimerizacija monomera može se potaknuti topline, radijacijom ili inicijatorima. Postupak zahtijeva dobru raspršenost punila u monomeru u početku. Prilikom korištenja anorganskih nanočestica najčešće se koristi ovaj postupak pri čemu nastaju organsko-anorganski hibridi.

## 2.7. Degradacija materijala

Svi materijali su skloni degradaciji pod određenim uvjetima. Nijedan materijal nije u potpunosti inertan. Razgradnja nastupa pod određenim fizikalnim i kemijskim utjecajima. Definiranje razine degradacije u uvjetima korištenja je važna stavka prilikom planiranja i proizvodnje materijala. Iz tog razloga pojavila se potreba za ispitivanjem degradacije materijala. Klasična, najtočnija metoda je izlaganje prirodnim uvjetima. Nedostatak te metode je što dugo traje i vremenski uvjeti variraju od godine do godine i mjesta do mjesta pa treba sustavno bilježiti načine i trajanje određenih vremenskih uvjeta. Prednosti su niska cijena i točnost. Metoda ubrzanog starenja (degradacije) koristi se kako bi se ubrzao i standardizirao postupak ispitivanja uzoraka. U svrhu simuliranja prirodnih uvjeta starenja istraživači su koristili različite izvore svjetla:

1. *Svjetlo karbonskog luka (Carbon Arcs)* je najstariji oblik simulacije ubrzane degradacije, a koristi karbidne elektrode za stvaranje svjetla. Ovaj izvor svjetla veći dio energije pretvara u infracrveni i vidljivi spektar. Nedostatak je nedovoljna količina zračenja u UV dijelu spektra.
2. *Fluorescentno UV svjetlo* se koristi za starenje uzoraka UV spektrom zračenja bez prisutnosti vidljivog i IR zračenja, koje ujedno najviše utječe na starenje. Nedostatak ovakvog izvora svjetla je što kratkovalno UV zračenje nije jedini dio spektra koji uzrokuje promjene tokom vremena.
3. Laboratorijske metode koje koriste *ksenonska svjetla* su pokazale da reproduciraju najbliži spektar sunčevom zračenju, a samim tim omogućavaju odgovarajuće rezultate. Uređaj može simulirati različite uvjete postavljajući filtere koji blokiraju određene valne duljine.

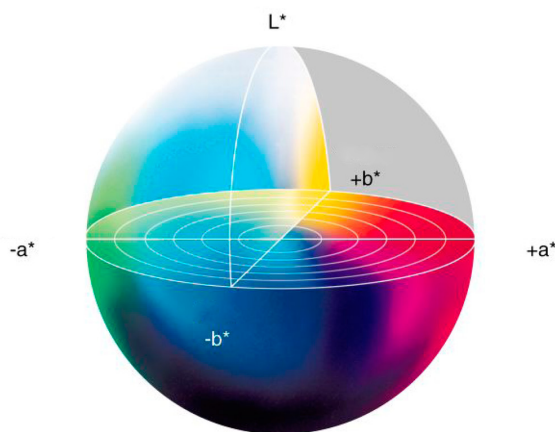
Ispitivanje metodom ubrzane degradacije se provodi zbog tri važna razloga. Prvi razlog je što se u relativno kratkom vremenu materijal ili kombinacija materijala može karakterizirati odnosno ispitati kemijska stabilnost i fizikalna dugotrajnost. Procjena ili predviđanje razine upotrebljivosti materijala pod određenim (očekivanim) uvjetima korištenja je drugi razlog ispitivanja ubrzane degradacije. Treće, procesi raspadanja su laboratorijski ubrzani kako bi se razjasnili kemijski procesi koji su uključeni u mehanizam degradacije te fizikalne posljedice istih [125]. Ovo je važan aspekt jer daje uvid u cjelokupni obrazac razgradnje u kojemu se mogu prepoznati i klasificirati pojedine faze prije gubitka važnih svojstava materijala. Tri navedena razloga prezentirana su po stupnju lakoće kojim se ciljevi mogu postići.



## 2.8. Karakterizacija materijala

### 2.8.1. Kolorimetrija

Nastanak i doživljaj boje ovisi o svojstvu svjetla koje pada na promatrani objekt, strukturi materijala s kojeg se svjetlo reflektira ili propušta te čovjekovim osjetom boje putem vidnog sustava i mozga. Zbog razlike između objektivnih podataka o svojstvima boje i ljudskih receptora u vidnom sustavu dolazi do određenih nedostataka u spektrofotometriji vidljivog dijela spektra odnosno primjeni na ljudsku percepciju. Princip trikromatičnosti simulira način na koji ljudsko oko registrira na svjetlost i osnova je kolorimetrije. Zbog odstupanja u ljudskom vidu i faktora koji na vid utječu, CIE (Commision Internationale de l'Eclairage) je 1931. definirala standardne vrijednosti promatrača dobivenih prosjekom ispitanika s normalnim vidom. Postoji mnogo prostora boja definiranih po uzoru na ljudsku percepciju koji imaju velik broj prednosti, ali nisu ujednačeni u percepcijskim razmacima. CIE Lab definira boju kao funkciju svjetline od 0 do 100 (od crne do bijele) i koordinatama a i b koje opisuju crveno-zelenu i žuto-plavu (slika 2.7.). Taj sustav omogućava prikazivanje odstupanja boja kao prostorne dijagonale između dvije vrijednosti, a prikazane su kao  $\Delta E$  vrijednosti.



**Slika 2.7.** CIELab sustav boja

Formula za  $\Delta E$  je posljednji put revidirana 2000. godine kada je riješeno pitanje perceptualne jednoobraznosti iz  $\Delta E_{94}$  [126]. Nakon revizije nekoliko znanstvenih istraživanja je recenziralo formulu i potvrdilo da bi se pri konvencionalnoj analizi i predviđanju promjene boja trebalo koristiti  $\Delta E_{00}$  [127–129].  $\Delta E$  se može promatrati kroz tri glavna parametra: razlike u tonu ( $\Delta H$ ), razlike u kromi ( $\Delta C$ ) i razlike u svjetlini ( $\Delta L$ ).

Jednadžba ukupne promjene boje i njenih parametara ( $\Delta H$ ,  $\Delta C$  i  $\Delta L$ ):

$$\Delta E_{00}^* = ((\Delta L^*/k_L \cdot S_L)^2 + (\Delta C^*/k_C \cdot S_C)^2 + (\Delta H^*/k_H \cdot S_H) + R_T (\Delta C^*/k_C \cdot S_C) (\Delta H^*/k_H \cdot S_H))^{1/2}$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_2^*$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_2^*$$

$$\Delta C_{ab} = ((a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2)^{1/2} = C_1^* - C_2^*$$

$$\Delta H = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} - \Delta C_{ab}^{*2})^{1/2}$$

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$$

$R_T$  - izraz rotacije kuta za rješavanje problematične modre regije (susjednih kutova od 275°)

Kompenzacija neutralnih boja

$S_L$  - kompenzacija svjetline = 1

$S_C$  - kompenzacija krome =  $1 + K_1 \cdot C_1^*$

$S_H$  - kompenzacija tona =  $1 + K_2 \cdot C_1^*$

$K_1$  - za grafičku tehnologiju = 0.045

$K_2$  - za grafičku tehnologiju = 0.015

### Spektrometrija vidljivog dijela spektra

Spektrometrija vidljivog dijela spektra se najčešće koristi u grafičkoj industriji za kvalitativne i kvantitativne analize otiska. Spektrofotometri koji mjere refleksiju vidljivog dijela svjetla najčešće obuhvaćaju spektar od 380 do 780 nm, a kao rezultat dobiva se spektrofotometrijska krivulja intenziteta refleksije i valnih dužina. Najčešći izvor svjetla je lampa s volframovom niti, a rad uređaja se temelji na rastavljanju svjetla na pojedinačne valne dužine pomoću monokromatora (prizma ili optička rešetka), osvjetljavanju uzorka i mjerenju stupnja refleksije fotoćelijama koje svjetlo pretvara u električne impulse. Sva mjerenja se temelje na usporedbi s bijelim standardom (najčešće magnezij-oksidi) kojim se uređaj kalibrira prije početka snimanja.

#### 2.8.2. Karakterizacija površine

Metode karakterizacije površine polimernih materijala vrlo su važne, posebice pri primjeni polimera kao adheziva i pri pripremi polimernih mješavina. Djelovanje adhezije na međupovršini dviju faza koje su međusobno u kontaktu značajno utječe na svojstva sustava u cjelini. Dobra interakcija među površinama znatno doprinosi mehaničkim svojstvima

kompozitnih materijala. Procjena adhezije na međupovršini dviju faza u kontaktu se temelji na proračunu parametara adhezije binarnih sustava: termodinamičkog rada adhezije ( $W_{12}$ ), slobodne energije međupovršine ( $\gamma_{12}$ ) i koeficijenta razlijevanja ( $S_{12}$ ). Parametri se dobivaju metodom mjerenja kontaktnog kuta minimalno triju tekućina različitih polarnosti pri svim fazama i izračunu po navedenim formulama. Kontaktni kut površine se formira i mjeri kada kapljica tekućine postavljena na ispitivanu podlogu postigne termodinamičku ravnotežu (slika 2.8.).



**Slika 2.8.** Prikaz mjerenja kontaktnog kuta

Teoretski opis kontaktnog kuta dolazi iz termodinamičke ravnoteže triju faza (krutina, tekućina, zrak-plin). Za izračun slobodne površinske energije čistog kartona i kartona s premazom korištena je Youngova formula u koju se uvrste dobivene vrijednosti kontaktnog kuta i poznate podatke o slobodnoj površinskoj energije tekućine.

Youngova formula:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos\Theta$$

$\gamma_s$  - slobodna površinska energija krutine

$\gamma_{sl}$  - geometrijska sredina slobodnih površinskih energija pojedinih faza

$\gamma_l$  - slobodna površinska energija tekućine

$\Theta$  - kontaktni kut između krutine i tekućine.

Slobodna energija površine ( $\gamma$ ) je izračunata iz mjerenih vrijednosti kontaktnog kuta, koristeći jednadžbu za Wu model [130]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p}$$

$\gamma^d$  - disperzijska komponenta slobodne energije površine

$\gamma^p$  - polarna komponenta slobodne energije površine

$\gamma_s$  - su slobodne energije površine tekućine, odnosno krutine

Vrijednosti slobodne površinske energije su korištene za izračunavanje adhezijskih parametara parova komponenti karton/PCL premaz, a rad adhezije ( $W_a$ ) je prikazan Dupreovom jednačinom [131]:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

gdje se indeks referira na ukupnu površinsku energiju svake komponente karton/PCL premaz parovi i  $\gamma_{12}$  označava njihovu slobodnu površinsku energiju međufaze, dok je koeficijent razlijevanja izražen kao:

$$S_{1/2} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{1/2}$$

Za dobivanje boljeg uvida u strukturu višefaznih sustava osim prisutnosti interakcija na međupovršini dviju faza od izuzetne važnosti su veličine površine kontakta, jednolikost raspodjele čestica dispergiranog punila i morfologija.

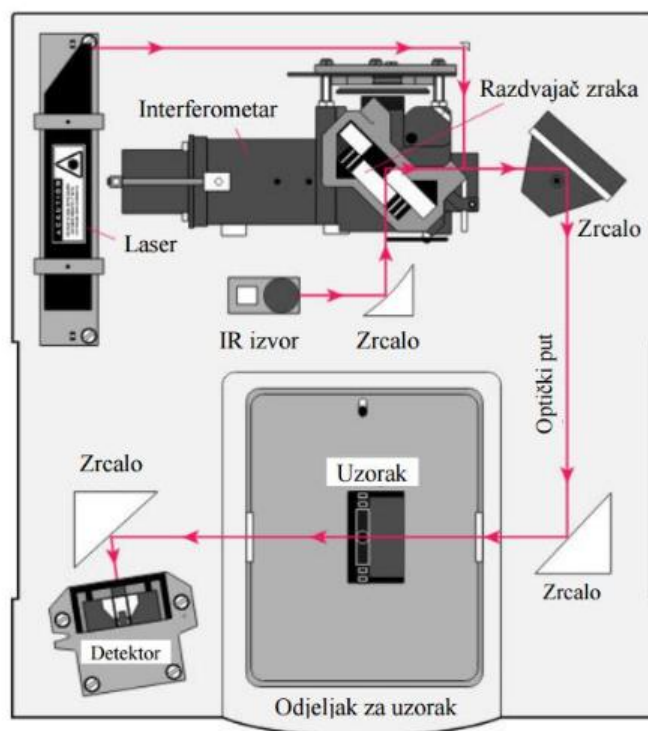
### **2.8.3. Spektroskopske tehnike**

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja proučava djelovanje elektromagnetskog zračenja na kemijski sastav i strukturu spektra nastalog interakcijom zračenja i tvari. Proučava efekte vezane uz emisiju, apsorpciju i refleksiju elektromagnetskog zračenja. Služi za karakterizaciju tvari te za kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Uređaji kojima se snimaju različiti dijelovi spektra nazivaju se spektrofotometri. Podjela uređaja ovisi o izvoru svjetla i osjetljivosti senzora na infracrveno (IR) zračenje, vidljivo (Vis) ili UV zračenje.

#### **2.8.3.1. Infracrvena spektroskopija**

Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je metoda kojom se dobivaju informacije o kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konfiguracijama koristeći infracrvene zrake koje uzorak apsorbira ili propušta. Infracrveno zračenje ili infracrveno svjetlo obuhvaća elektromagnetsko zračenje u rasponu od  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Atomi titraju oko ravnotežnog položaja pri specifičnim kvantiziranim energetske razinama. Apsorpcijom elektromagnetske energije spektra koje odgovara energiji molekulske vibracije dolazi do pobuđivanja molekula koje bilježe infracrveni spektroskopi. Izvor svjetlosti je polikromatski, a prilikom promjene optičkog puta dolazi do interferencije za određene frekvencije. Dobiveni interferogram kao funkcija pomaka se Fourierovom transformacijom preračuna u klasični infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije tj. valnog broja izraženog u  $\text{cm}^{-1}$ . Uređaji

najčešće imaju mogućnost snimanja cjelokupnog infracrvenog spektra u kratkom vremenu. Na slici 2.9. prikazan je shematski prikaz FTIR uređaja.



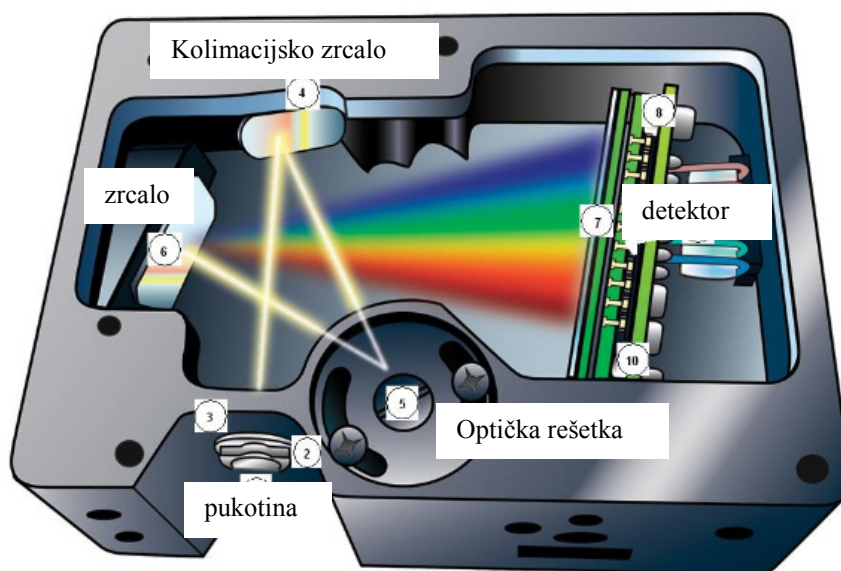
**Slika 2.9.** Prikaz principa rada FTIR-a

Prigušena unutarnja refleksijska infracrvena spektroskopija (ATR tehnika) omogućava stvaranje mape i dubine profila raspodjele funkcionalnih grupa preko površine ili na udaljenosti od površine u masi uzorka. U karakterizaciji područja površine u istraživanjima koja su obično povezana s adhezijom potrebni su eksperimenti koji uključuju refleksiju. Refleksijska infracrvena spektroskopija površine može se provesti primjenom prigušene unutarnje refleksije (ATR) kada je uzorak relativno mekan materijal s niskim indeksom loma. Ovu metodu karakterizira lagani dodir ATR kristala (većinom ZnSe indeksa loma 2,4) i uzorka. Dubina prodiranja IR zraka u uzorak,  $d_p$ , ovisi o indeksima loma uzorka,  $n_s$  i kristala,  $n_c$ , upadnom kutu,  $\alpha$ , i valnoj duljini zračenja,  $\lambda$ .

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_c \left[ \sin^2 \alpha - \left( \frac{n_s}{n_c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

### 2.8.3.2. UV-Vis spektroskopija

Ultraljubičasta spektrometrija daje uvid u intenzitet i raspon apsorpcije/refleksije svjetla u području od 200 do 400 nm. Kao izvor svjetla najčešće se koristi deuterijeva lampa. UV spektrofotometri najčešće snimaju kombinirano UV i Vis spektar. UV-Vis spektroskopija se koristi u analitičkoj kemiji za određivanje sastava i svojstava različitih tvari, kao što su: organski spojevi, metalni ioni, biološke makromolekule, određivanje koncentracija apsorbansa. Dobivene vrpce mogu opisivati tipove veza u određenim molekulama odnosno funkcionalne grupe unutar molekule. Koristi se i u industriji poluvodiča za određivanje debljina i optičkih svojstava tankih filmova. Slika 2.10. prikazuje shematski prikaz UV-Vis spektrofotometra.

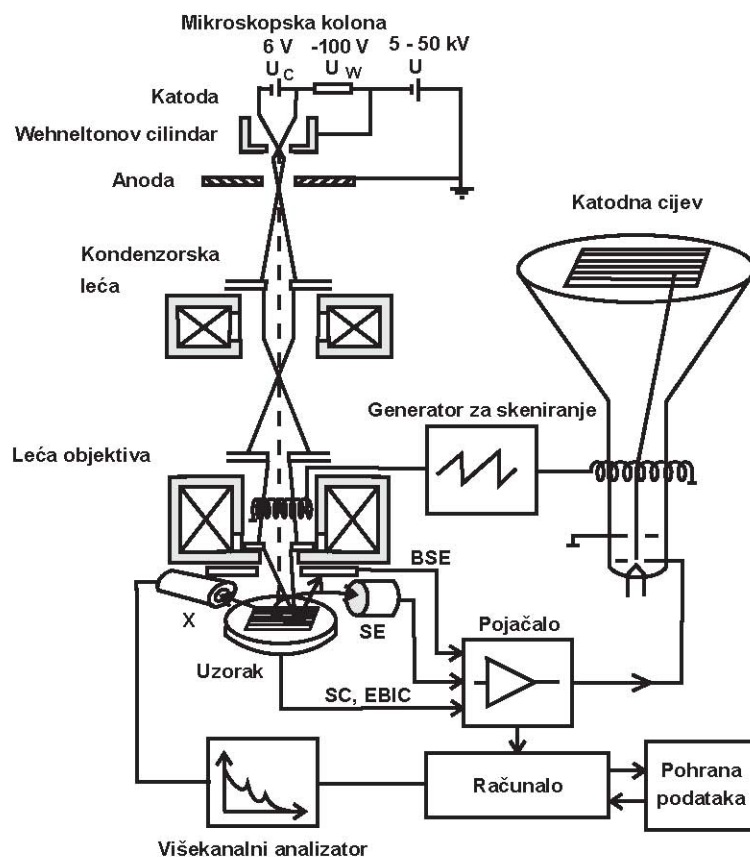


**Slika 2.10.** Prikaz principa rada UV-Vis spektrofotometra

### 2.8.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) je uređaj koji daje morfološku sliku površine uzoraka u znatno većem povećanju od optičkog mikroskopa. Uređaj odašilje precizno fokusirani snop elektrona i bilježi njihovu refleksiju od površine. SEM uređaji sastoje se od komore gdje se postavlja uzorak, komore elektronskog topa, detektora koji očitava varijabilnost signala koji nastaje interakcijom odaslanog snopa i uzorka, i sustava za promatranje koji dobivene signale pretvara u vidljivu sliku (slika 2.11.). U komori elektronskog topa gdje se elektroni pod

visokim naponom stvaraju i ubrzavaju mora postojati vakuum. Uzorci koji nemaju električki vodljivu površinu se prije snimanja naparuju zlatom, paladijem ili platinom.



Slika 2.11. Princip rada SEM mikroskopa

### 2.8.5. Barijerna svojstva

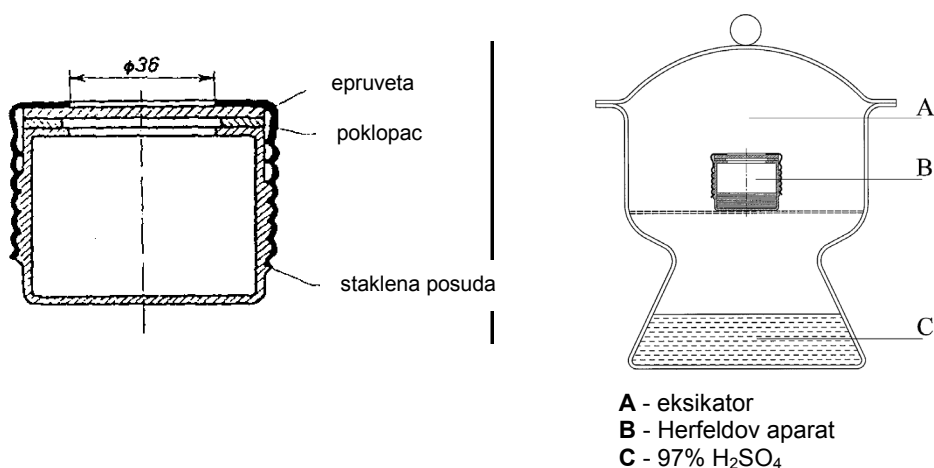
Barijerna svojstva ambalaže su najznačajnija pri pakiranju proizvoda koji imaju ograničen vijek trajanja odnosno onima koji su podložni utjecaju različitih atmosferilija. Najčešći nepovoljni utjecaji proizlaze iz djelovanja plinova, svjetla i vode. Oni znatno skraćuju vijek trajanja proizvoda ili nepovoljno djeluju na zdravstvenu ispravnost proizvoda, najčešće hrane. Utjecaj prodiranja svjetla se ispituje količinom prodiranja različitih dijelova spektra, najčešće UV-Vis spektrofotometrom. Od plinova se najčešće ispituje prodiranje kisika (*oxygen transmission rate*, OTR) dok se kod utjecaja vode ispituje prodiranje vodene pare (*water vapour transmission rate*, WVTR) i vlage (*moisture vapour transmission rate*, MVTR). Permeabilnost opisuje količinu plina ili pare koja prođe kroz sloj materijala poznate površine i debljine u određenom vremenu kada između obiju strana postoji jedinična razlika parcijalnih

tlakova ili relativne vlažnosti. U tim uvjetima postoji neprestana izmjena permeanta između dviju strana. Kod određivanja propusnosti na vodenu paru najčešće se nailazi na pojam brzina prijenosa vodene pare pri 38 °C i 95% relativne vlažnosti RV.

WVTR se mjeri Herfeld-ovom aparaturom (slika 2.12.) i izračunava prema jednadžbi:

$$WVTR = m_0 - \frac{m_2 + m_3}{2}$$

gdje je  $m_0$  - masa posude s uzorkom i vode na početku (g),  $m_2$  - masa posude s uzorkom i vode na nakon 24h (g),  $m_3$  masa posude s uzorkom i vode na nakon 48h (g).

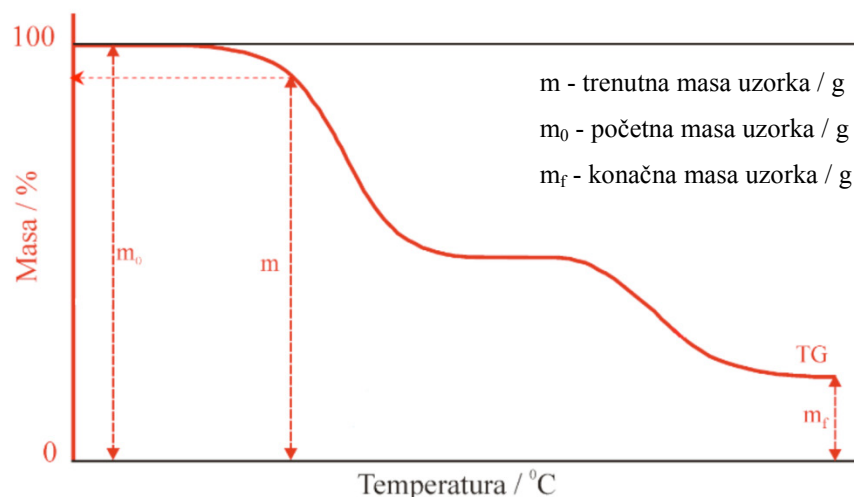


**Slika 2.12.** Herfeld-ova aparatura za ispitivanje propusnosti PE filmova na vodenu paru

### 2.8.6. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom (TGA) mjeri se promjena mase uzorka u ovisnosti o promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi dušika i kisika. Tijekom porasta temperature bilježi se gubitak mase uslijed toplinske razgradnje materijala. Rezultati se prikazuju krivuljom na grafu koji apscisom prikazuje temperaturu, a ordinatom postotak mase (slika 2.13.). Ova metoda se koristi za određivanje karakteristika materijala ili tvari kojima pod utjecajem topline nastupa razgradnja, oksidacija i/ili gubitak vlage. Daje uvid u kinetiku reakcije i opisuje količinu organskog odnosno anorganskog sadržaja u uzorku. Može dati informacije o fizikalnim promjenama kao što su fazni prijelazi - isparavanje, sublimacija te informacije o apsorpciji, adsorpciji i desorpciji.





**Slika 2.13.** Prikaz TGA krivulje

### 2.8.7. Mehanička svojstva ambalažnog kartona

Ispitivanje mehaničkih svojstava daje uvid u prednosti i nedostatke materijala. S obzirom na ta svojstva, materijali se mogu klasificirati te praktično primijeniti. Mehanička svojstva ovise o strukturnom stanju materijala, a ono se dobiva obradom materijala određenog sastava definiranim tehnološkim postupkom. Faktori koji mogu utjecati na mehanička svojstva papira su: vrsta i dužina vlakana, stupanj i karakter ispreplitanja vlakana u materijalu, stupanj stlačivanja pri izradi ili doradi, ravnomjernost proizvodnje arka, prisutnost nevlaknastih materijala, stupanj fibrilizacije lista, gipkost i elastičnost, odnos dužine prema promjeru vlakana, karakteru i rasporedu veza među vlakancima, eventualna naprezanja do kojih je došlo tokom izrade itd. Poznavanjem mikrostrukturnih korelacija moguće je unaprijed izračunati mehanička svojstva koristeći određene mikrostrukturne parametre. Međutim, to vrijedi samo za idealne tvari. Osim uobičajenih utjecaja na mehanička svojstva (temperatura, tehnološki proces, čistoća materijala) kartoni kao i ostali celulozni materijali mijenjaju svoja svojstva pri različitim klimatskim uvjetima u kojim se nalaze. Zato je iznimno važno ispitivati svojstva pri definiranim i konstantnim uvjetima relativne vlažnosti i temperature. Mehanička ispitivanja se razlikuju po smjeru, načinu i lokaciji primjene sile. Na kartonima se najčešće ispituje prekidna čvrstoća i prekidno produljenje, otpornost na pucanje, otpornost na otiranje, otpornost prema savijanju, obostrano savijanje i strukturalna stabilnost oblika na tlačno naprezanje. Način provođenja ispitivanja je detaljnije opisan u poglavlju 3.4.9. Radi orijentacije vlakana prilikom proizvodnje bilo bi potrebno rezati epruvete iz nekoliko smjerova papira da se dobije točna slika o svojstvima papira, ali iz praktičnih razloga

ispitivanja se ograničavaju na uzdužan i poprečan smjer vlaknaca. Osim klimatskih uvjeta, brzina izvođenja pojedinih ispitivanja također može utjecati na rezultate zbog čega je važno pridržavati se propisa i standarda ispitivanja.

### **Prekidna čvrstoća**

Prekidna čvrstoća se definira kao maksimalna sila produljenja po jedinici širine kartona do pojave prekida definiranog uzorka (slika 2.14.). Ispitivanje prekidne čvrstoće daje uvid u količinu sile potrebne da se definirani uzorak kida. Prekidna čvrstoća više ovisi o silama vezivanja među vlaknima u materijalu, nego o njihovoj dužini. Uvođenjem novog sloja na već višeslojni materijal postoji mogućnost poboljšanja ili pogoršanja mehaničkih svojstava.

Prekidna čvrstoća omogućava uvid u vlačnu otpornost materijala, a izračunava se prema formuli:

$$S=F/w$$

*S - prekidna čvrstoća (N/mm)*

*F - prekidna sila (N)*

*w - širina uzorka (mm)*

### **Prekidni indeks**

Prekidni indeks služi da bi se prekidno svojstvo kartona moglo usporediti neovisno o gramaturi kartona. Dobiva se odnosom prekidne čvrstoće i gramature kartona. Prekidni indeks se izračunava prema formuli:

$$I=S/g \cdot 1000$$

*I - prekidni indeks (Nm/g)*

*g - gramatura kartona (g/m<sup>2</sup>)*

### **Prekidno produljenje**

Prekidno produljenje opisuje elastična i plastična svojstva kartona, a izražava se u postotku produljenja epruvete prije pojave pucanja. Produljenje epruvete se izračunava:

$$\varepsilon = \Delta l / l_i$$

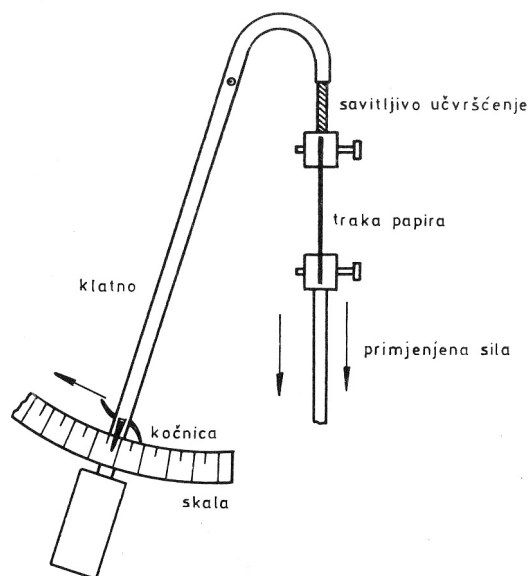
$$\Delta l = l - l_i$$

*$\varepsilon$  - prekidno produljenje (%)*

*$\Delta l$  - ukupno produljenje epruvete (mm)*

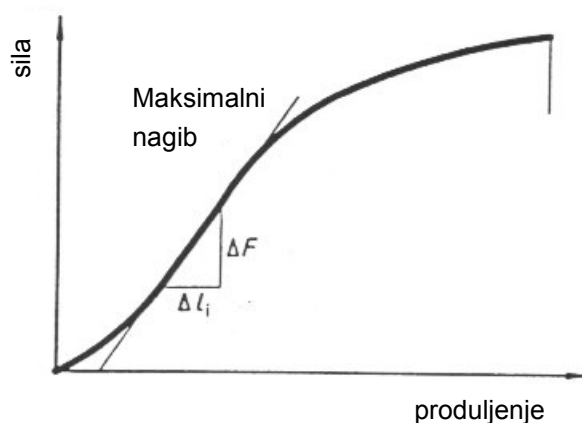
*l - duljina epruvete u točki kidanja (mm)*

*l<sub>i</sub> - početna duljina epruvete (mm)*



**Slika 2.14.** Ispitivanje prekidne čvrstoće i prekidnog produljenja

Svaki materijal prilikom istezanja ima elastična i plastična svojstva te prekidnu silu pod kojom nastupa prekid. Elastična svojstva su opisana kao maksimalna sila pod kojom dimenzije ispitivanog uzorka ostaju nepromijenjene. Najčešće se manifestiraju kao pravilna crta u krivulji stresa (slika 2.15.). Plastična svojstva opisuju svojstva nepovratnog mijenjanja dužine (produljenja) uzorka pri djelovanju sile do pojave prekida.



**Slika 2.15.** Prikaz krivulje čvrstoće i prekidnog produljenja

### Otpornost na pucanje

Mjerenje otpornosti na pucanje je neophodno za ispitivanje papirne i kartonske ambalaže. Pri kidanju djeluje samo jedna sila dok su pri djelovanju tlaka naprezanja raspoređena u dvije dimenzije u svim smjerovima. Kada se karakterizira čvrstoća papira ili kartona najčešće se

koristi ova metoda. Otpornost na pucanje se definiira kao maksimalni tlak primijenjen hidrauličkim sustavom putem elastične dijafragme na cirkularno područje kartona (slika 2.16.). Ovo svojstvo se najčešće koristi pri opisu svojstva kartona jer je djelovanje sile u svim smjerovima. Izražava se u kPa.

### Indeks pucanja

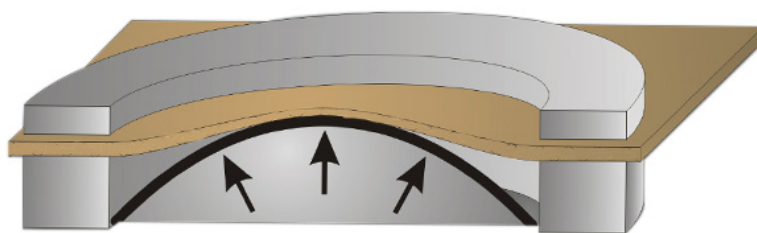
Indeks pucanja služi da bi se čvrstoća pucanja kartona mogla usporediti neovisno o gramaturi kartona. Dobiva se odnosom otpornosti pucanja i gramature kartona. Indeks pucanja se izračunava prema formuli:

$$x = p/g$$

$x$  - indeks pucanja ( $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ )

$p$  - jačina otpornosti na pucanje ( $\text{kPa}$ )

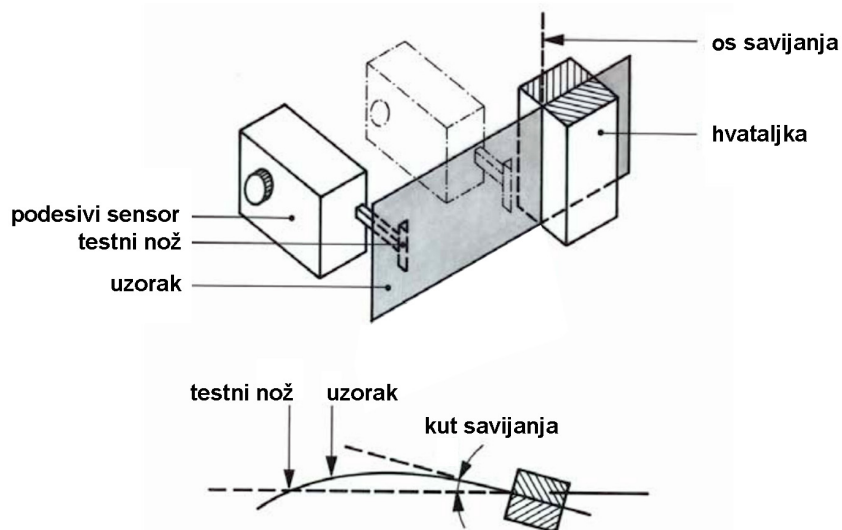
$g$  - gramatura papira ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )



**Slika 2.16.** Prikaz ispitivanja otpornosti na pucanje

### Otpornost prema savijanju

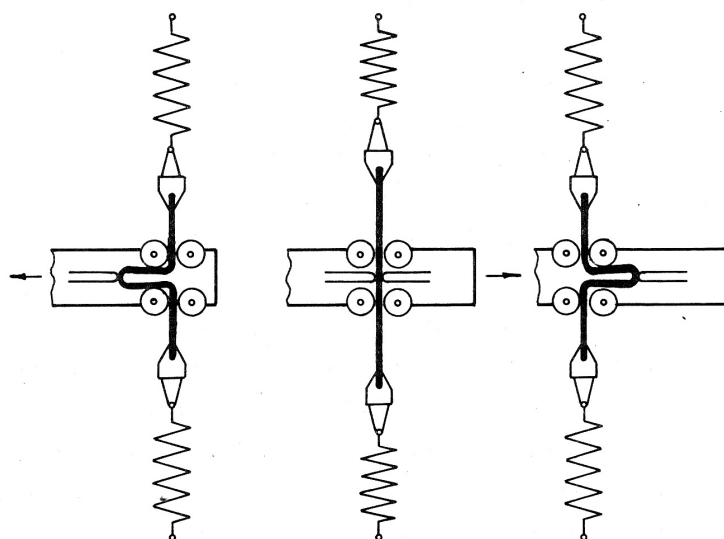
Otpornost prema savijanju (slika 2.17.) se definiira kao sila (N ili mN) potrebna da se definirani uzorak kartona savije za kut od  $15^\circ$ . Ono omogućava uvid u krutost materijala. Sila djelovanja je na udaljenosti od 50 mm od hvataljke.



**Slika 2.17.** Prikaz ispitivanja otpornosti prema savijanju

### Broj obostranih savijanja

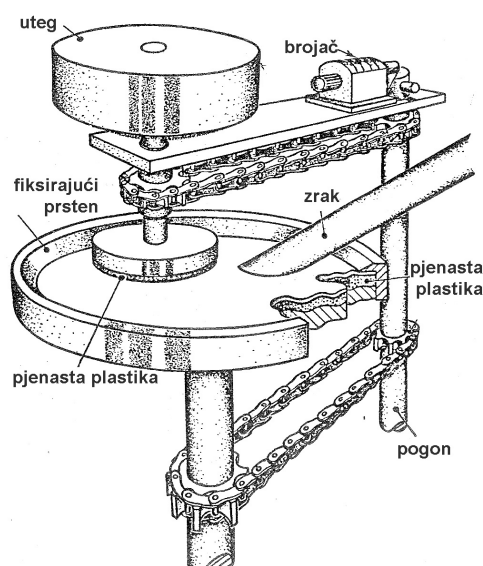
Broj obostranih savijanja je svojstvo koje opisuje koliko se puta napregnuti karton može obostrano saviti prije pucanja. Shematski prikaz metode je vidljiv na slici 2.18. Naročito je važno kod materijala koji se svakodnevno pregibaju, poput novčanica ili klapni na ambalažama za višestruko korištenje. Nedostatak metode je što se savijanje provodi na jako maloj površini epruvete. Izražava se u numeričkoj srednjoj vrijednosti obostranih savijanja.



**Slika 2.18.** Prikaz ispitivanja broja obostranih savijanja

### Otpornost na otiranje

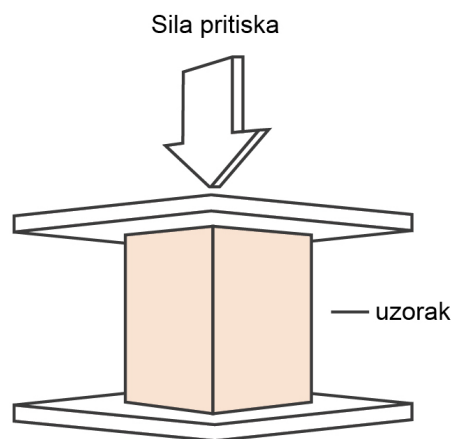
Ova vrsta ispitivanja je važna pri karakterizaciji otisnutih kartona koji će se naći u uvjetima gdje će postojati mogućnosti otiranja i abrazije. Ambalaža se prilikom transporta nalazi u doticaju s kartonima istih svojstava, s valovitom ljepenkom (transportna ambalaža) ili u doticaju s metalom ili drvom. Vibracije i pomaci koji se javljaju tokom transporta mogu oštetiti otisak na kartonu što može znatno utjecati na prodaju proizvoda. Otpornost na otiranje otisnutih kartona daje uvid u stupanj prijenosa boje s jednog uzorka kartona na drugi. Ispitivanje svojstva je važno da bi se ustanovilo hoće li se narušiti kvaliteta otiska prilikom transporta ambalaže kada nastupa otiranje uslijed trešnje i vibracija. Metodom se može ispitati stupanj otiranja boje o referentni uzorak i/ili oštećenje otiska. Otpornost prema otiranju se određuje vizualnom procjenom i usporedbom rezultata. Shematski prikaz uređaja je vidljiv na slici 2.19.



Slika 2.19. Prikaz ispitivanja otpornosti na otiranje

### Ispitivanje strukturalne stabilnosti ambalažnih oblika na tlačno naprezanje

Ispitivanje strukturalne stabilnosti oblika na tlačno naprezanje je modifikacija testa loma (*Crush test*). To je mehaničko ispitivanje kartona kojim se istražuje odnos maksimalne tlačne sile uzoraka različitih oblika s istim udjelom materijala. Uzorak se postavi između dvije ploče. Pritisak gornje ploče raste do pojave slabljenja strukturalne stabilnosti (slika 2.20.). Uređaj bilježi maksimalnu silu prikazanu u N.



**Slika 2.20.** Prikaz ispitivanja strukturalne stabilnosti na tlačno naprezanje

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Plan istraživanja

Postupak istraživanja je proveden kroz pet faza (slika 3.1.):

- Prva faza odnosi se na provedbu preliminarnog istraživanja koji daje uvid u optimalnu debljinu premaza i koncentraciju nanočestica. Premaz je ispitan u četiri koncentracije: 0% (čisti PCL), 1%, 2% i 3% SiO<sub>2</sub> nanočestica. Optimalna koncentracija nanočestica je definirana temeljem najmanjeg odstupanja kolorimetrijskih vrijednosti procesnih boja tiska prije i nakon nanošenja premaza. Ispitivane debljine premaza su 4, 24, 40 i 80 µm. Optimizacija debljine nanosenog premaza se temelji na vizualnoj i kolorimetrijskom procjeni, ravnomjernosti nanosa te na definiranju optimalne debljine premaza u odnosu na razinu odstupanja boja.
- U drugoj fazi su u PCL premaz dodane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZnO nanočestice kao i kombinacija tih nanočestica sa SiO<sub>2</sub>. Uzorci otisnutog kartona su presvučeni s definiranom debljinom premaza i koncentracijom nanočestica. Kolorimetrijski su uspoređivana polja boja prije i nakon premaza kako bi se ustanovilo koji nanokompoziti imaju odgovarajuća vizualna svojstva.
- Trećom fazom su karakterizirani ispitivani uzorci kartona presvučeni PCL i PCL nanokompozitnim premazima. Karakterizacija je provedena ispitivanjem FTIR i UV-Vis spektroskopijom, TG analizom, SEM mikroskopijom, WVTR-om i ispitivanjem adhezijskih svojstava između premaza i kartona. Ispitivanje mehaničkih svojstva uključuje: prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje, otpornost na pucanje, otpornost prema savijanju i otpornost na obostrano savijanje, dok su otisak i naneseni premaz ispitani metodom otpornosti prema otiranju.
- U četvrtoj fazi su premazani uzorci kartona oblikovani u različite ambalažne oblike s varijacijom broja bridova i s istim udjelom ispitivanog materijala. Uzorci su izloženi tlačnom naprezanju kako bi se ustanovila strukturalna stabilnost i utjecaj različitih premaza na mehanička svojstva. Ispitivani oblici su: trostrana, četverostrana (s tri varijacije u stranicama), peterostrana i šesterostrana prizma i valjak.
- U petoj fazi ispitivani uzorci kartona presvučeni PCL i PCL nanokompozitnim premazima su izloženi ubrzanom starenju (degradaciji). FTIR analizom se ustanovljava postoji li promjena u degradacijskim svojstvima PCL nanokompozita, a kolorimetrijskim rezultatima se uspoređuju stupnjevi blijedenja otiska sa i bez premaza kojima se uspoređuje svjetlostalnost.





**Slika 3.1.** Shematski prikaz plana istraživanja

### 3.2. Materijali

#### **GD2 karton, (Umka color®) Umka d.o.o.**

U istraživanju su korištene tri gramature kartona: 230 g/m<sup>2</sup>, 280 g/m<sup>2</sup>, 350 g/m<sup>2</sup>. Debljine su prikazane u tablici 3.1. Završni sloj kartona je bezcelulozni bijeli sloj pogodan za tisak dok su srednji i donji slojevi građeni od recikliranih celuloznih vlaknaca sivog tona.

**Tablica 3.1.** Debljina ispitivanog GD2 kartona

Gramatura kartona	230 g/m <sup>2</sup>	280 g/m <sup>2</sup>	350 g/m <sup>2</sup>
Debljina kartona	0,28 mm	0,36 mm	0,48 mm

#### **Ofsetne boje (CMYK) Novavit® F 918 SUPREME BIO - Flint Group**

proizvedene na bazi obnovljivih sirovih materijala. Svjetlostalnost boja je određena prema ISO 12040 normi:

Žuta	5
Magenta	5
Cijan	8
Crna	8

#### **Etil-acetat p.a. (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), Tvrtka T.T.T. doo® (otapalo)**

Molekulska masa: 88.10 g/mol, gustoća: 0.902 g/cm<sup>3</sup>, temperatura vrelišta: 76.5 - 77.5 °C

#### **Polikaprolakton (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>), Sigma Aldrich® (polimer)**

Prosječna molekulska masa: ~80 000 g/mol, gustoća: 1.145 g/cm<sup>3</sup>, temperatura tališta: 60 °C

#### **Nanočestice:**

##### **Silika (SiO<sub>2</sub>) AEROSIL® R 8200, Evonik**

SiO<sub>2</sub> sadržaj >99.8%, specifična površina (BET) 220± 25 m<sup>2</sup>/g;

##### **Aluminijev oksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Aeroxide® Alu C, Evonik**

Molekulska masa: 101.96 g/mol, bijeli prah veličine čestica 13 nm, čistoća praha > 99.8%, temperatura taljenja: 2040 °C, specifična površina (BET) 85-115 m<sup>2</sup>/g

##### **Cink oksid (ZnO) ZH4810000, Lach-ner d.o.o.**

Molekulska masa 81.39 g/mol, temperatura taljenja: 1975 °C

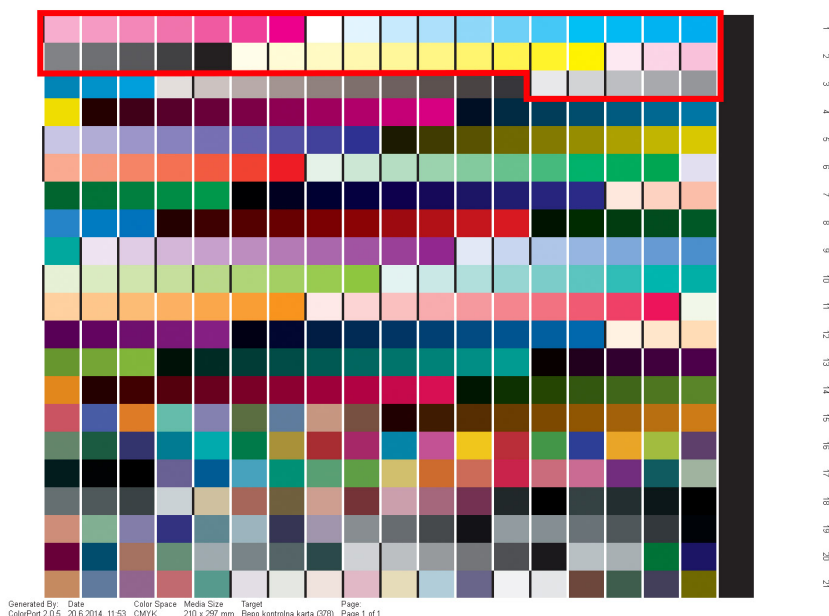
### 3.3. Priprava uzoraka

#### 3.3.2. Uzorci otisnutih kartona

Uzorci kartona su otisnuti ofsetnim tiskom koristeći Fogra<sup>®</sup> standard za ofsetni tisak (ISO 12647-2) koji osigurava kvalitetan otisak. Dimenzije otisnutih araka su B1 formata kartona (1000 x 700) mm. Tri ispitivane debljine kartona izražene su gramaturom tj. masom po kvadratnom metru (230 g/m<sup>2</sup>, 280 g/m<sup>2</sup>, 350 g/m<sup>2</sup>).

#### Mjerna karta boja

Mjerna karta otisnuta na uzorcima kartona definirana je u Xrite ColorPort<sup>®</sup> računalnom programu i sastoji se od 378 polja boja (slika 3.1.). Za karakterizaciju otiska nakon nanošenja premaza analizirana su 41 polja boja (na slici uokvireno crvenom linijom), a ostala polja boja korištena su za izradu profila boja. Polja za karakterizaciju čistih procesnih boja (CMYK) su definirana u rasponu od 10% do 100% rastertonske vrijednosti (RTV). Svaka boja je definirana kao postotak CMYK vrijednosti. Ostala polja boja omogućila su izradu profila boja nakon nanošenja premaza. Posebno su bili pripremljeni uzorci s otisnutim Mjernim kartama boja za mjerenje na i1Publish Pro spektrofotometrom, dimenzija 20 x 25 cm.



Slika 3.2. Mjerna karta boja

#### 3.3.3. Uzorci PCL nanokompozita

Kao premazni sloj otisnutih kartona pripremljeni su uzorci PCL nanokompozita. Premazi su pripremljeni otapanjem 10 g PCL polimera u 100 mL (90 g) etil-acetata. Proces otapanja se

provodio pri 40 °C miješanjem magnetnom miješalicom 30 min kako bi se dobila 10 mas% homogena otopina. Potom su u tako pripremljenu otopinu PCL polimera dodane nanočestice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ ) koje su dispergirane uz miješanje homogenizatorom (IKA T25 digital TURRAX) 8 minuta pri brzini od 15000 okr/min. Pripremljene su dvije serije uzoraka.

**Prva serija** uzoraka kartona s premazom pripremljena je s PCL premazom i  $\text{SiO}_2$  nanočesticama koje su dodane u različitim udjelima (tablica 3.2.).

**Tablica 3.2.** *Sastav PCL nanokompozitnih premaza s različitim udjelom  $\text{SiO}_2$  nanočestica (mas%)*

Uzorak	E-A	P	Si
K/0	-	-	-
K/P/Si/0	90	10	-
K/P/Si/1	89	10	1
K/P/Si/2	88	10	2
K/P/Si/3	87	10	3

K – Karton, E-A – etil-acetat, P – PCL, Si –  $\text{SiO}_2$

**Druga serija** uzoraka kartona s premazom pripremljena je s PCL premazom s različitim nanočesticama ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ ,) (tablica 3.3.)

**Tablica 3.3.** *Sastav PCL nanokompozitnih premaza s različitim udjelima nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  (mas%)*

Uzorak	E-A	P	Al	Si	Zn
K/0	-	-	-	-	-
K/P	90	10	-	-	-
K/P/1Al	89	10	1	-	-
K/P/2Si	88	10	-	2	-
K/P/2Zn	88	10	-	-	2
K/P/2Si/05Al	87,5	10	0,5	2	-
K/P/2Si/05Zn	87,5	10	-	2	0,5

K – Karton, E-A – etil-acetat, P – PCL, Al –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si –  $\text{SiO}_2$ , Zn –  $\text{ZnO}$

### 3.3.4. Uzorci otisnutih kartona s premazom

Na uzorke otisnutih kartona premazi su naneseni uređajem za premazivanje (K202 Control Coater) u kontroliranim uvjetima definiranim ISO 187:1990 standardom. Za nanošenje premaznog filma navedenim uređajem korištene su standardne šipke čije su dimenzije navedene u tablici 3.4., a omogućuju nastajanje premaznog filma ujednačene debljine prema ASTM D823 – 95(2001) standardu. Svi premazi nanесeni su na stranu kartona na kojoj se nalazi otisak. Rezultati mjerenja debljine premaza nakon sušenja na sobnoj temperaturi navedeni su u tablici 3.5. Debljina premaznog filma mjerena je mikrometrom Enrico Toniolo S.r.l. DGTB001, raspon hvataljki od 0-10 mm s preciznošću mjerenja od 0.001 mm.

*Tablica 3.4. Dimenzije šipki za nanošenje premaza*

šipke za nanošenje premaza	promjer žice	debljina nanosa
No. 1	0,05 mm	4 μm
No. 3	0,31 mm	24 μm
No. 4	0,51 mm	40 μm
No. 5	1,00 mm	80 μm

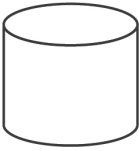

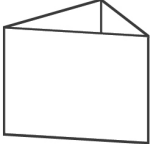
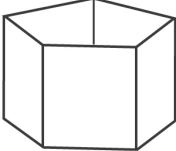
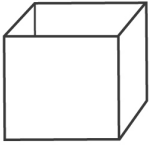
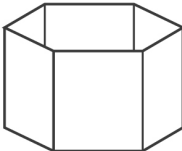
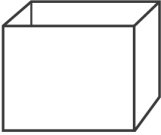
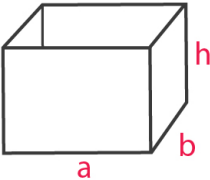
*Tablica 3.5. Debljina premaza nakon nanošenja i sušenja*

debljina nanosa	debljina suhog premaza
4 μm	0,5 μm
24 μm	6,1 μm
40 μm	8,6 μm
80 μm	13,2 μm

### 3.3.5. Uzorci ambalažnih kartonskih oblika

Uzorci za ispitivanje strukturne stabilnosti pripremljeni su s uzorcima kartona gramature 230 g/m<sup>2</sup>. Svi ispitivani uzorci bili su istog oplošja, dimenzije 250 x 50 mm, različitih oblika s jednakim područjem lijepljenja 12 x 50 mm (tablica 3.6.). Time je visina ambalažnog oblika stalna (50 mm). Pripremljeni uzorci kartonske ambalaže nakon sušenja ljepila podvrgnuti su mehaničkom ispitivanju modificiranog testa loma (eng. *Crush test*) pri kojem su izloženi pritisku na gornje i donje bridove. Uzorci su pripremljeni u različitim oblicima; s različitim brojevima kutova (trostrana, četverostrana, peterostrana i šesterostrana prizma) i kao valjak, čime se simuliraju najčešći primjeri ambalaže u primjeni.

**Tablica 3.6.** Dimenzije uzoraka za strukturalnu stabilnost na tlačno naprezanje

Oblik	dimenzije (mm)	Oblik	dimenzije (mm)
 valjak	$\varnothing 79,6$ $h = 50$	 četverostrana prizma (1:4)	$a = 100$ $b = 25$
 trostrana prizma	$a = 83,3$ $h = 50$	 peterostrana prizma	$a = 50$ $h = 50$
 četverostrana prizma (1:1)	$a = 62,5$ $h = 50$	 šesterostrana prizma	$a = 41,6$ $h = 50$
 četverostrana prizma (2:3)	$a = 75$ $b = 50$ $h = 50$	 $a = \text{dužina}, b = \text{širina}, h = \text{visina}$	

### 3.3.6. Ubrzana degradacija uzoraka

Uzorci kartona sa i bez premaza izloženi su ubrzanoj degradaciji u Cofomegra Solarbox 3000 Xenon Test Chamber komori. Kao izvor zračenja je korištena ksenonska lampa 2500 W, SX07 Outdoor UV filter + IR coating, long life, 550W/m<sup>2</sup> BST 50. Tijekom zračenja temperatura unutar komore je bila 50 °C. Uzorci su zračeni 5 dana (120 sati).

### 3.4. Metode karakterizacije

#### 3.4.1. Određivanje viskoznosti PCL otopine

Za mjerenje kinematičke viskoznosti pripremljeno je po 120 mL polimerne PCL otopine za svih šest ispitivanih uzoraka premaza, a mjerenje je provedeno prema metodi po Fordu koristeći Fordovu čašu 4. Pri tome je mjereno vrijeme od trenutka oslobađanja otvora pri dnu čaše do trenutka kada se mlaz tekućine prvi put prekine. Mjerenja su provedena u kondicioniranim uvjetima, temperature 22 °C i vlage 60%. Kinematička viskoznost je izračunata prema formuli:

$$\nu = \left[ 4,67t - \frac{570}{t} \right] \cdot 10^{-6} m^2 s^{-1}$$

gdje su konstantni brojevi izračunati za datu Fordovu čašu, a fizikalna veličina koju mjerimo je vrijeme istjecanja  $t$ . Gustoća uzorka ( $\rho$ ) je dobivena mjerenjem mase ( $m$ ) otopine uzorka čiji je volumen iznosio 100 mL ( $V$ ). Prema jednadžbi izračunata je gustoća

$$\rho = m/V$$

Dinamični koeficijent viskoznosti ( $\eta$ ) je izračunat prema jednadžbi:

$$\eta = \nu \cdot \rho$$

Kao rezultat mjerenja uzeta je srednja vrijednost 5 mjerenja viskoznosti.

#### 3.4.2. Kolorimetrijska mjerenja

Uzorcima otisnutih kartona sa i bez premaza mjerene su spektralne vrijednosti boja s i1Publish Pro spektrofotometrom. Raspon spektralnog mjerenja bio je 380 - 730 nm (vidljivi spektar), rezolucije 10 nm, prema ISO 13655:2009 standardu, uz uvjete mjerenja M1 (D50 u skladu s ISO 13655:2009). Prilikom skeniranja uzorka frekvencija mjerenja bila je 200 mjerenja u sekundi. Uređaji prikazuju podatke kao količinu refleksije valnih duljina preračunatih u CIE Lab kolorimetrijski sustav boja. Rezultati su uspoređivani po izračunatim vrijednostima promjene boje ( $\Delta E$ ), promjena svjetline  $\Delta L$ , promjena krome  $\Delta C$  i promjena tona  $\Delta H$  prema jednadžbama u poglavlju 2.7.1.

**Tablica 3.7. Opis  $\Delta E$  vrijednosti**

$\Delta E$ vrijednost	Značenje
0 - 1	promjena nevidljiva ljudskim okom
1 - 2	vrlo malo odstupanje (vidljivo utreniranom promatraču)
2 - 3.5	srednje odstupanje vidljivo prosječnom promatraču
3.5 - 5	očito odstupanje
5 <	vrlo očito odstupanje

U tablici 3.7. prikazano je značenje  $\Delta E$  vrijednosti. U tablici 3.8. su prikazana maksimalna dozvoljena odstupanja punih boja, dok su u tablici 3.9. prikazana dozvoljena odstupanja za određene rastertonske vrijednosti. Pragovi dozvoljenih odstupanja definirani su za proces tiska koji će se primijeniti kao referentne vrijednosti kod mjerenja odstupanja boja.

**Tablica 3.8. Dozvoljene tolerancije za pune tonove procesnih boja prema ISO 12647-2(2013)**

	C	M	Y	K
ISO 12647-2 tolerancija devijacije $\Delta E_{00}$	3,5	3,5	3,5	5
ISO 12647-2 tolerancija varijacije $\Delta E_{00}$	2,8	2,8	3,5	5

**Tablica 3.9. Dozvoljene tolerancije za rasterske tonove procesnih boja prema ISO 12647-2(2013)**

Rastertonske vrijednosti mjenog polja boje (%)	tolerancija devijacije ( $\Delta E_{00}$ )		tolerancija varijacije ( $\Delta E_{00}$ )
	profilni (probni) otisak	OK otisak	proizvodni otisci
40 ili 50	3	4	4
75 ili 80	2	3	3
maksimalno odstupanje RTV	4	5	5

### 3.4.3. Metoda kontaktnog kuta

Mjerenja kontaktnog kuta za određivanje slobodne energije površine ( $\gamma$ ), provedena su za čiste komponente; karton i PCL premaz, te za uzorke kartona s PCL nanokompozitnim premazima na uređaju Data Physics OCA 20. Određen je kontaktni kut standardnih otapala (vode, formamida i diiodmetana) na ispitivanim uzorcima kartona i kartona s premazom pri temperaturi od  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2$ , relativnoj vlažnosti zraka 60%, volumen kapljice  $2\text{ }\mu\text{L}$ . Za izračun i dobivanje krajnjih rezultata korišten je računalni program SCA20/Version 2.01 Data



Physics, Instruments GmbH, 2001. Vrijednosti napetosti površine standardnih otapala dane su u tablici 3.10., a rezultati su prikazani kao srednja vrijednosti od pet mjerenja.

**Tablica 3.10.** *Napetost površine ( $\gamma_{lv}$ ), disperzna ( $\gamma_{lv}^d$ ) i polarna ( $\gamma_{lv}^p$ ) komponenta standardnih tekućina*

Tekućina	Napetost površine (mJ/m <sup>2</sup> )		
	$\gamma_{lv}^d$	$\gamma_{lv}^p$	$\gamma_{lv}$
Voda	21,8	51,0	72,8
Glicerol	34,0	30,0	64,0
Dijodmetan	50,8	0	50,8

#### 3.4.4. FTIR spektroskopija

Uzorci kartona s PCL premazom modificirani različitim nanočesticama kao i UV degradacija premaza karakterizirani su Fourierovom transformacijom infracrvene spektroskopije s prigušenjem totalne refleksije (ATR FTIR) koristeći Spectrum One FTIR spektrometar Perkin Elmer, snimanjem u rasponu od 4000 do 450 cm<sup>-1</sup> s rezolucijom od 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 3.4.5. UV/Vis spektroskopija

Površina kartona bez otiska (bijelo polje) kartona s PCL premazom modificiranim različitim nanočesticama mjerena je refleksija u UV/Vis području u rasponu od 250 – 800 nm s UV-Vis spektrometrom Ocean Optics USB 2000+ spektralne rezolucije 10 nm koristeći sfernu glavu ISP-50-8-R-GT za mjerenje potpune integrirane reflektancije ispitivane površine.

#### 3.4.6. Pretražna elektronska mikroskopija

Površina premazanih kartona promatrala se SEM mikroskopom (Tescan VEGA 3) 20 kV. Uzorci za snimanje pripremljeni su tako da su prethodno napareni slojem Pt/Pd (platina/paladij), a praćena je morfologija površine uzoraka premaza te raspodijeljenost nanočestica u PCL-u.

#### 3.4.7. Propusnosti vodene pare

Uzorcima kartona i kartona s PCL nanokompozitnim premazima određena je propusnost vodene pare (WVTR) upotrebom Herfeld aparature. Herfeldova aparatura sastoji se od

staklene posude s metalnim poklopcem kružnog otvora promjera 36 mm. U staklenu posudu se ulije 50 cm<sup>3</sup> vode, a u poklopac se postavi uzorak (epruveta) promjera 55 mm (licem prema gore). Zatvorena staklena posuda sa ispitivanim uzorkom se smjesti u eksikator s 97%-tnom sulfatnom kiselinom. Masa posude s uzorkom i vodom se mjeri na početku te nakon 24 i 48 sati.

#### **3.4.8. Termogravimetrijska analiza**

TGA se koristi za karakteriziranje toplinskih svojstava ispitivanih kartonskih uzoraka s premazom. Mjerenja su provedena na instrumentu TA Q500. Masa uzoraka bila je 8 – 10 mg, brzina zagrijavanja bila je 10 °C/min u temperaturnom području od 25 do 550 °C u inertnoj atmosferi dušika uz protok dušika od 60 mL/min.

#### **3.4.9. Mehanička svojstva ambalažnih kartona s premazom**

Sva mjerenja mehaničkih svojstava ispitivanih uzoraka ambalažnih kartona provedena su uz kondicionirane uvjete: temperature (23 °C ± 1 °C) i vlage (RV 50% ± 2%) prema ISO 187:1990 standardu.

##### ***3.4.9.1. Prekidna čvrstoća i prekidno produljenje***

Ispitivanje prekidne čvrstoće (S) i prekidnog produljenja (ε) uzoraka provedena su na mehaničkoj kidalici FRANK u skladu s ISO 1924-2 standardom. Uzorci ambalažnih kartona bili su dimenzija 250 x 15 mm, razmak između hvataljki bio je 180 mm, a brzina kidanja iznosila je 50 mm/min. Mjerena je prekidna sila (N) koja je preračunata u prekidnu čvrstoću (N/mm) i ukupno prekidno produljenje epruvete (mm) koje je preračunato u prekidno produljenje (%). Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti dvadeset mjerenja. Uzorcima kartona određene su prekidne čvrstoće za oba smjera orijentacije celuloznih vlakana; u uzdužnom smjeru vlakana (CD smjer vlakanaca) i u poprečnom smjeru vlakana (MD smjer vlakanaca). Prekidni indeks (N·g/m) je izračunat prema jednadžbi u poglavlju 2.8.7.

##### ***3.4.9.2. Otpornost na pucanje***

Otpornost kartona na pucanje (p) (*Bursting strenght*) i indeks pucanja (x) određeni su s Lorentzen & Wettre Bursting Strenght Tester uređajem, a predstavljaju mjeru čvrstoće papira ili kartona. Dimenzije ispitivanih ambalažnih kartonskih uzorka bile su promjera Ø = 100

mm, mjerno područje bilo je promjera  $\varnothing = 50\text{mm}$ , a elastična dijafragma bila je promjera  $\varnothing = 33,1\text{ mm}$ . Na mjestu dijafragme dolazi do stupnjevitog porasta tlaka na uzorku do pojave pucanja. Maksimalan tlak u trenutku pojave pucanja očita se kao čvrstoća pucanja. Raspon tlaka naprezanja na uređaju je od 70 kPa do 1400 kPa, u skladu s standardom ISO 2759-2001. Čvrstoća pucanja određena je za obje strane kartona budući da je jedna strana kartona otisnuta.

#### ***3.4.9.3. Otpornosti prema savijanju***

Za mjerenje otpornosti prema savijanju (F) koji materijal pruža pri odabranom kutu savijanja korišten je Lorentzen & Wettre Bending Tester. Uređaj mjeri silu otpornosti u milinjutnima (mN) koja nastaje prilikom savijanja ispitivane epruvete dimenzija 38 x 76 mm za 15° uzduž duže stranice. Uređajem se mjeri otpornost prema savijanju papira/kartona u rasponu od 20 do 10000 mN, a usklađen je sa standardom ISO 2493. Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti dvadeset mjerenja za oba smjera vlaknaca (CD i MD).

#### ***3.4.9.4. Otpornost na obostrano savijanje***

Uzorak papira pričvrsti se hvataljkama tako da prolazi kroz okomiti prorez jedne metalne pločice. Gibanjem pločice naprijed-nazad dolazi do dvostrukog savijanja epruvete napregnute hvataljkama silom 9.81 N. Rezultat se prikazuje kao ukupni broj provedenih obostranih savijanja prije pucanja epruvete. Ispitivane epruvete su pripremljene na dimenzije 140 x 15 mm. Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti dvadeset mjerenja za oba smjera vlaknaca (CD i MD).

#### ***3.4.9.5. Otpornost na otiranje***

Otpornost boja i premaza na otiranje ispituje se Hanatek Rub and Abrasion Testerom. Kao referentna podloga korišten je neotisnuti GD2 karton promjera 110 mm koji se postavi u fiksirajući prsten gdje se analizira stupanj otiranja. Na testnu glavu uređaja postavljen je ispitivani uzorak otisnutih kartona (promjera 50 mm) licem prema dolje te se uključi postupak otiranja. Testna glava bila je opterećena utezima od 3447,38 Pa, 6894,76 Pa i 13789,5 Pa, a brzina otiranja bila je 60 okr/min, dok je fiksni broj okretaja iznosio 10 okretaja. Rezultati se prezentiraju kao vizualna usporedba referentnih podloga i ispitivanih uzoraka. Nakon vizualnog ispitivanja dodjeljuje se ocjena od 0 do 5 temeljem stupnja otiranja s ispitivanog

uzorka, gdje je 0 nepostojanost otiranja, a 5 visoki stupanj otiranja boje. Procijenjena je razina oštećenja premaza i otiska nakon provedenog ispitivanja. Metoda mjerenja otiranja u skladu je s BS 3110 standardom.

#### ***3.4.9.6. Test strukturalne stabilnosti ambalažnih oblika na tlačno naprezanje***

Strukturna stabilnost ambalažnih kartonskih oblika određena je modificiranim ispitivanjem testa loma na Lorentzen & Wettre Crush Test uređaju. Ispitivani uzorci, kartoni s premazom, istog su oplošja, ali različitih oblika (valjak, trostrana, četverostrana, peterostrana i šesterostrana prizma), a mjerenje je provedeno tako da su uzorci postavljeni između dvaju ploča čija je brzina skupljanja bila 50 mm/min sa stupnjevitim povećanjem sile od 50 – 5000 N. Nakon pojave deformacije oblika odnosno slabljenja strukturalne stabilnosti uređaj bilježi maksimalno opterećenje (N). Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti deset mjerenja.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Kolorimetrijska svojstva otiska na kartonu s PCL-SiO<sub>2</sub> premazom

Prilikom istraživanja kolorimetrijskih svojstava otiska na ambalažnim kartonima s PCL premazom (PCL nanokompozitom) provedena su mjerenja promjene boje otiska ( $\Delta E_{00}$ ), zatim promjena svjetline otiska ( $\Delta L$ ) te promjene krome ( $\Delta C$ ) i tona ( $\Delta H$ ). PCL premaz sadrži SiO<sub>2</sub> nanočestice različite koncentracije (0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%) a ispitivani uzorci su označeni kao: K/P/0Si, K/P/1Si, K/P/2Si i K/P/3Si. Također, pripremljeni su uzorci otisnutih ambalažnih kartona s četiri različite debljine premaza: 4  $\mu$ m, 24  $\mu$ m, 40  $\mu$ m i 80  $\mu$ m za svaku pojedinu koncentraciju SiO<sub>2</sub> nanočestica.

#### 4.1.1. Rezultati i rasprava utjecaja koncentracije SiO<sub>2</sub> nanočestica u premazu

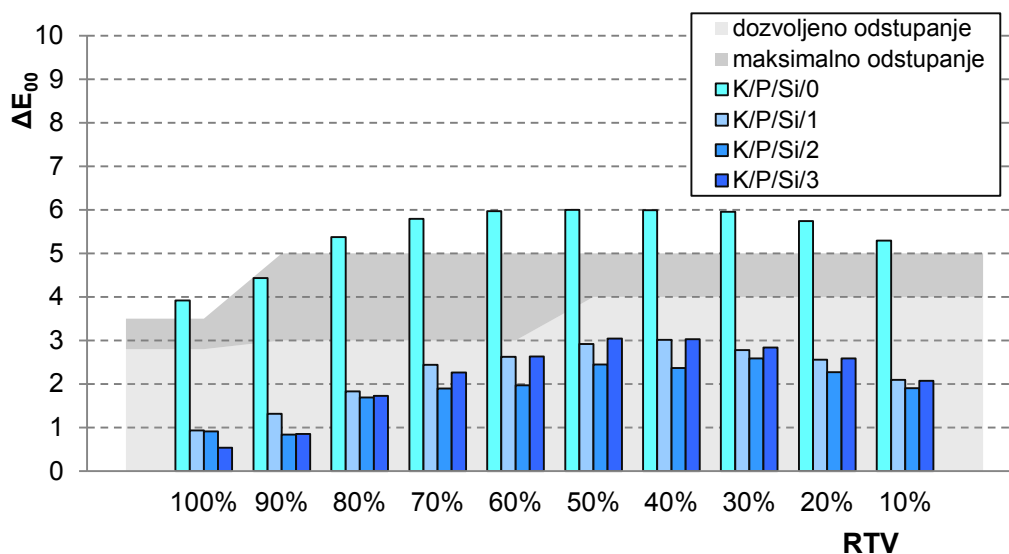
Na uzorcima otisnutih ambalažnih kartona s PCL premazom debljine 40  $\mu$ m za sve koncentracije SiO<sub>2</sub> (0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%) spektrofotometrom su mjerena definirana polja boja. Spektrofotometrijski rezultati dobiveni mjerenjem refleksije vidljivog spektra računalnim programom preračunati su u CIE Lab prostor boja, a za prikaz odstupanja boje korištena je  $\Delta E_{00}$  formula u kojoj su uvrštene kolorimetrijske vrijednosti prije i nakon nanošenja premaza.

##### 4.1.1.1. Rezultati i rasprava promjene boja otiska

Rezultati odstupanja boja ( $\Delta E_{00}$ ) dobiveni su primjenom jednadžbe u poglavlju 2.7.1. u koju su uvrštene kolorimetrijske vrijednosti prije i nakon nanošenja premaza, a rezultati su prikazani na slikama 4.1. – 4.4. Rezultati su izraženi kao promjene boje ( $\Delta E_{00}$ ) u području vrijednosti od 0 do 10 i njihove rastertonske vrijednosti (RTV) od 0 do 100%.

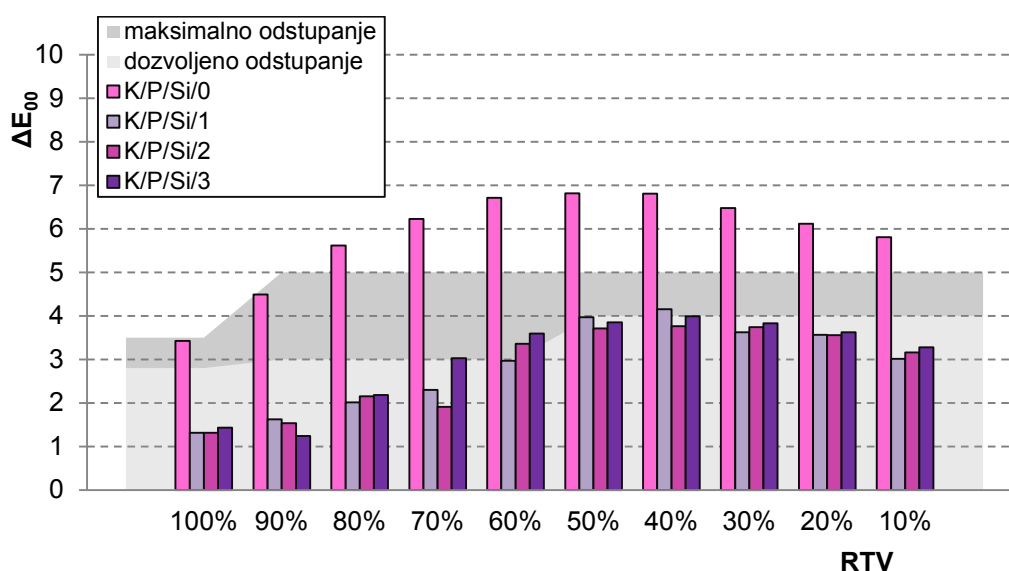
Iz rezultata za cijan boju (slika 4.1.) vidljivo je da je došlo do promjene boje za uzorke koji sadrže SiO<sub>2</sub> čestice od 1 do maksimalno 3  $\Delta E_{00}$  za cijelo RTV područje. Najveće odstupanje primjećuje se u području 50% do 30% RTV, dok su u području 100% i 90% odstupanja najniža. Također, može se primijetiti da su promjene cijan boje znatno ispod vrijednosti dozvoljenog odstupanja. Nadalje, uzorak otisnutog kartona s PCL premazom (K/P/0Si) bez SiO<sub>2</sub> nanočestica pokazuje izrazito velika odstupanja u cijelom RTV području. Tako

promjene cijan boje za uzorke K/P/Si/0 prelaze maksimalno dozvoljeno odstupanje u području od 80% do 10% RTV.



**Slika 4.1.** Promjena cijan boje ( $\Delta E_{00}$ ) 10 - 100 % rastertonske vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: (0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%)

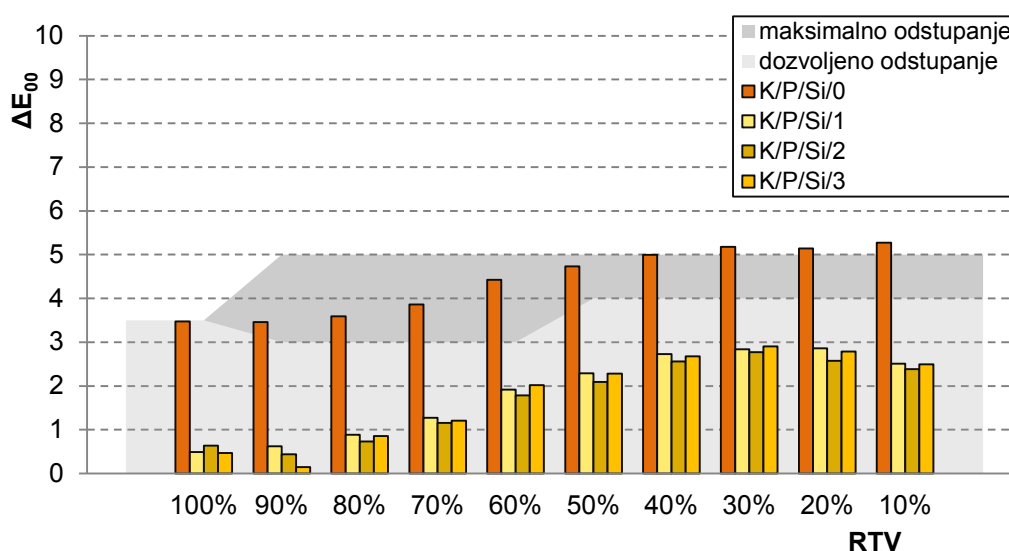
Iz rezultata za magenta boju vidljivo je da je došlo do promjene boje za uzorke koji sadrže SiO<sub>2</sub> čestice od 1,2 do maksimalno 4,1  $\Delta E_{00}$  za cijelo RTV područje. Najveće odstupanje, kao i kod cijana, se primjećuje u području 50% do 30% RTV dok su odstupanja punih tonova najniža (slika 4.2.).



**Slika 4.2.** Promjena magenta boje ( $\Delta E_{00}$ ) 10 - 100 % rastertonske vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: (0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%)

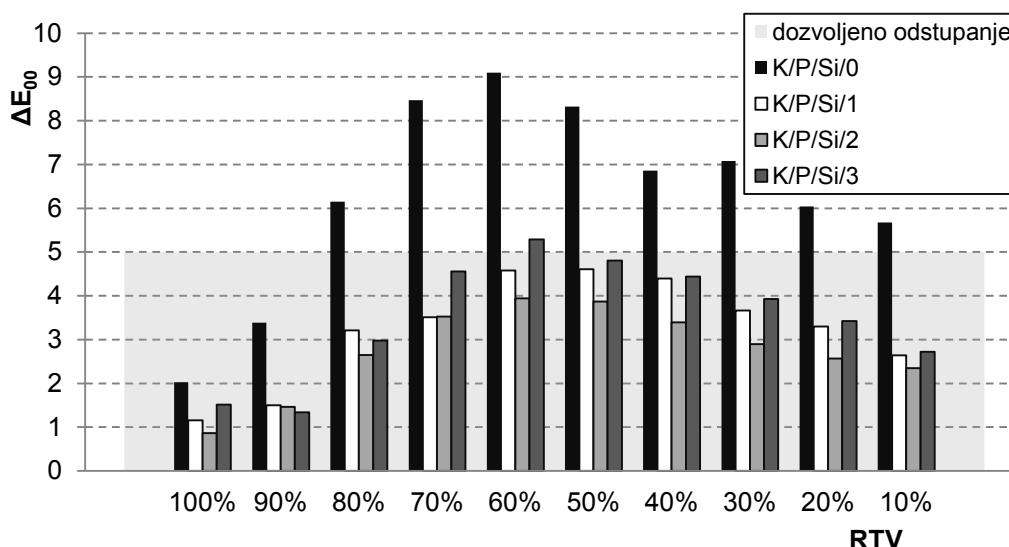
Također, može se primijetiti da su u području 70% do 40% RTV vrijednosti  $\Delta E_{00}$  iznad dozvoljenog odstupanja, a ispod vrijednosti maksimalnog dozvoljenog odstupanja. Nadalje, uzorak s PCL čistim premazom pokazuje izrazito velike promjene magenta boje – prelaze maksimalno dozvoljeno odstupanje u području 80% do 10% RTV.

Rezultati odstupanja žute boje (slika 4.3.) pokazuju da je došlo do promjene boje za uzorke koji sadrže  $\text{SiO}_2$  čestice od 0,5 do maksimalno 3  $\Delta E_{00}$  za cijelo RTV područje. Najveće promjene primjećuju se u području 50% do 10% RTV dok su u području 100% i 90% odstupanja najniža. Također, promjene žute boje su znatno ispod vrijednosti dozvoljenog odstupanja. Pri tom uzorak s čistim PCL premazom pokazuje velike promjene žute boje koja su na granicama maksimalno dozvoljenog odstupanja.



**Slika 4.3.** Promjena žute boje ( $\Delta E_{00}$ ) 10 - 100 % rastertonske vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL- $\text{SiO}_2$  nanokompozitnih premaza: (0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%)

Rezultati odstupanja crne boje (slika 4.4.) pokazuju da je došlo do promjene boje za uzorke koji sadrže  $\text{SiO}_2$  čestice u području vrijednosti od 1 do maksimalno 5,2  $\Delta E_{00}$  za cijelo RTV područje. Najveće odstupanje primjećuje se u području 40% do 70% RTV, dok su u području 100% i 90% odstupanja najniža. Promjene crne boje su značajnija nego kod drugih procesnih boja, pri čemu samo puni tonovi imaju značajno niže vrijednosti od dozvoljenog. Uzorak sa čistim PCL premazom pokazuje velika odstupanja boje (izvan dozvoljene granice) osim za područje 90% i 100% RTV-a.



**Slika 4.4.** Promjena crne boje ( $\Delta E_{00}$ ) 10 - 100 % rastertonske vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: (0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%)

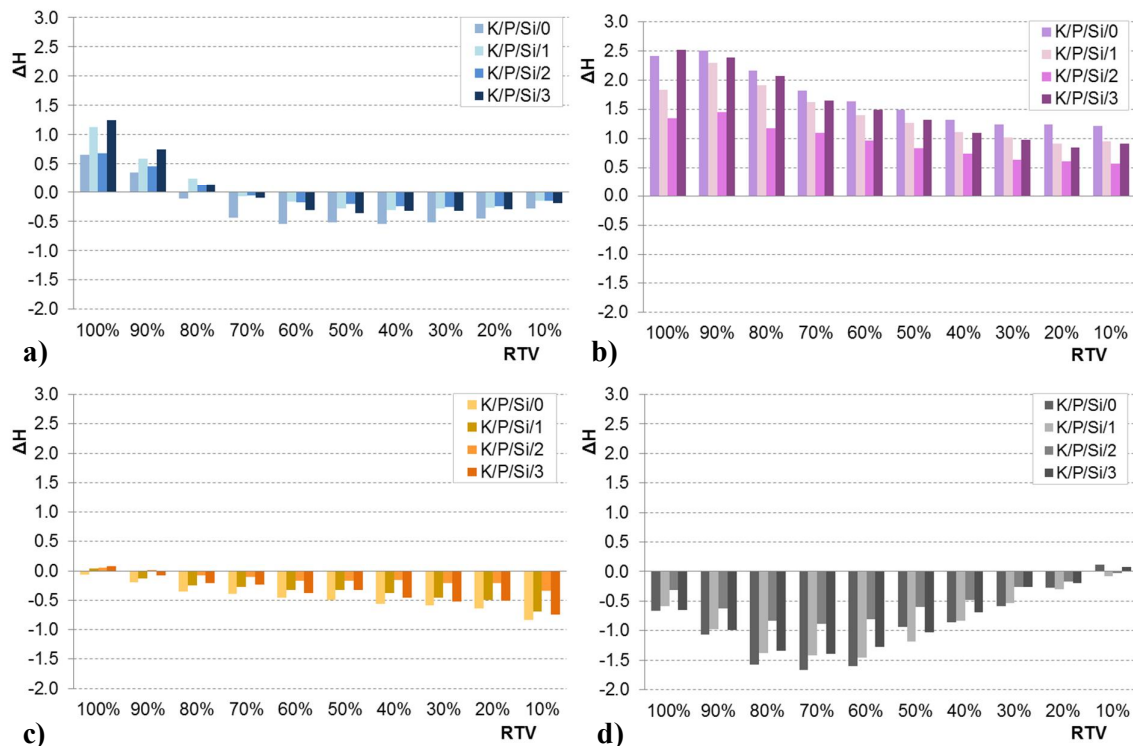
Analize promjene osnovnih boja nakon nanošenja PCL nanokompozita ukazuju na to da SiO<sub>2</sub> nanočestice značajno doprinose smanjenju promjene boje ( $\Delta E_{00}$ ) u odnosu na premaz bez SiO<sub>2</sub>. Također, vidljivo je da su bez obzira na koncentraciju SiO<sub>2</sub> nanočestica u premazu promjene boja veće u području svijetlih tonova; najveće su u području 60 – 40% RTV, a vrlo neznatne u području punih tonova (100 – 90% RTV). Zbog toga se zaključuje da je indeks refrakcije čistog PCL polimera značajno različit od indeksa refrakcije PCL nanokompozita sa SiO<sub>2</sub> nanočesticama. Poznato je da se povećanje indeksa refrakcije polimera može postići dodavanjem anorganskih oksida [132]. Organske i anorganske tvari najčešće imaju vrlo različite indekse refrakcije, ali kao organsko-anorganski kompozit, optička transparentnost može se postići koristeći čestice nanoskopske veličine. Nanočestice u polimernom kompozitu tvore pravilnu građu kada su homogeno/ravnomjerno dispergirane u matricu polimera. Procjena razine miješanja s polimerom može se mjeriti razinom prozirnosti polimer smjese/kompozita. Također je poznato [132] da homogenost višekomponentnog materijala ovisi o sposobnosti miješanja individualnih komponenata, kao što su PCL polimer i SiO<sub>2</sub> nanočestice. Poboljšanje transparentnosti upućuje na bolju interakciju na molekularnoj razini koja rezultira u formiranju pravilne homogene strukture kompozita.

#### **4.1.1.2. Rezultati i rasprava promjene tona, krome i svjetline otiska**

Rezultati odstupanja boje ( $\Delta E_{00}$ ) mogu se promatrati kroz tri glavna parametra: razlike u tonu ( $\Delta H$ ), razlike u kromi ( $\Delta C$ ) i razlike u svjetlini ( $\Delta L$ ). Jednadžbe po kojima se izračunavaju navedene vrijednosti opisane su u poglavlju 2.7.1., a rezultati su prikazani na slikama 4.5. –



4.7. Rezultati su izrafljeni kao promjena tona ( $\Delta H$ ), promjena krome ( $\Delta C$ ) i promjena svjetline ( $\Delta L$ ) u podru ju vrijednosti od -10 do 6 i njihove rastertonske vrijednosti (RTV) od 0 do 100%.



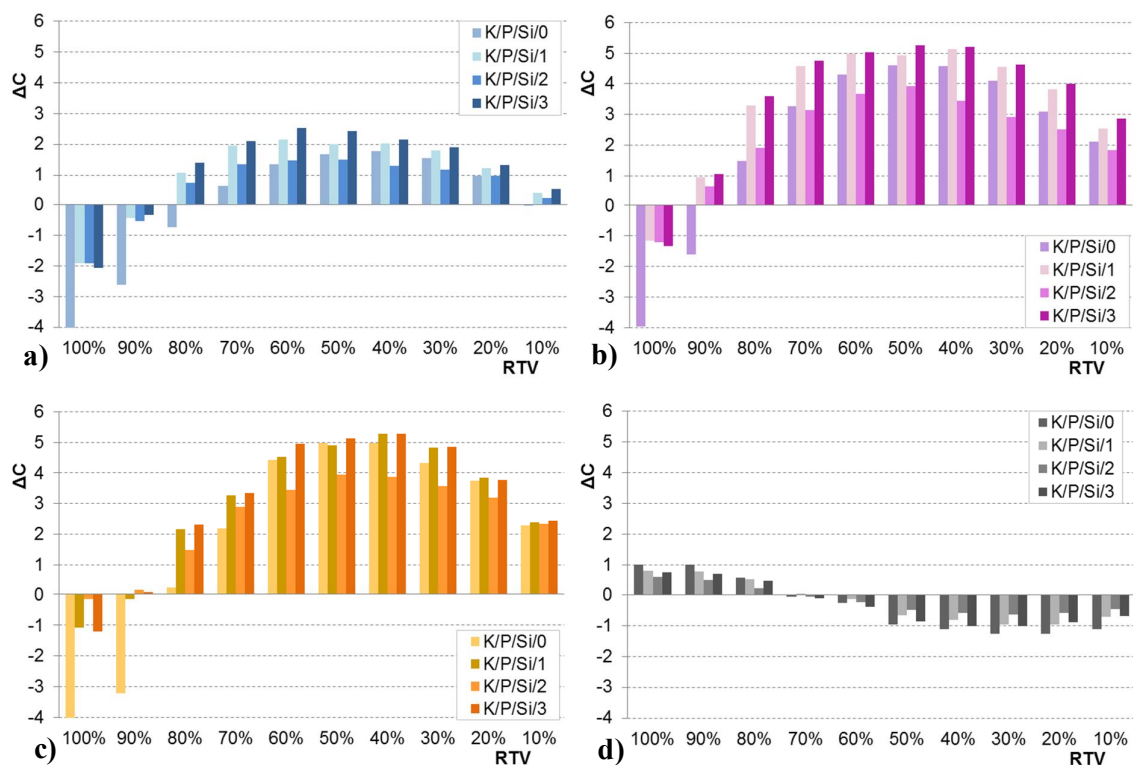
**Slika 4.5.** Promjena tona ( $\Delta H$ ) otisnutih rastertonskih vrijednosti (RTV): a) cijana; b) magente; c) flute; d) crne nakon nano-enja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: 0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%

Na slici 4.5. prikazane su promjene tona ( $\Delta H$ ) za razli ite rastertonske vrijednosti osnovnih boja tiska (CMYK). Iz rezultata je vidljivo da je do-lo do promjene tona od  $\pm 0,1$  do maksimalno  $\pm 2,5$   $\Delta H$  za cijelo RTV podru je. Najve e odstupanje primje uje se kod magenta, a najmanje u flutim tonovima. Promjena tona kod magente se pojavljuje u pozitivnim vrijednostima (slika 4.5. b), dok se tonovi flute i crne pojavljuju u negativnim vrijednostima (slika 4.5. c, slika 4.5. d). Kod cijan boje vidljivo je da se ton mijenja u pozitivnom (90% i 100% RTV) i negativnom smjeru (slika 4.5. a). Iz histograma slika 4.5. a i 4.5. b vidljivo je najve e odstupanje tona kod 90% i 100% RTV cijana i magente. Najve e odstupanje flutih tonova je u najsvjetlijem polju 10% RTV (slika 4.5. c). Maksimalna dozvoljena tolerancija promjene tona (ISO 12647-2) definirana je za primarne boje ( $H_{\max}=2.5$ ) i sive skale ( $H_{\max}<1.5$ ) -to upu uje da su svi rezultati unutar dozvoljenih maksimalnih granica promjene

tona osim sivih tonova uzorka PCL bez  $\text{SiO}_2$  nano estica u području 60 do 80% RTV (slika 4.5. d).

Negativne vrijednosti upu uju da ton boje u CIELab koordinatnom sustavu ima pomak u smjeru kazaljke na satu, a pozitivne vrijednosti obrnuto. Kod cijana puni tonovi imaju odmak prema plavoj, a svjetliji tonovi prema zelenoj boji. H vrijednosti magente su uglavnom pozitivne i upu uju na pomak tona u područje crvene kao i negativne vrijednosti punih flutih tonova. Prikazano odstupanje tona upu uje da premaz nije potpuno proziran jer indeks loma i hrapavost površine premaza nemaju utjecaj na promjenu tona [124,125]. Pretpostavka je da premaz ima fluto-naranasto toniranu prozirnost koja se temelji na nedostatku promjene u punim tonovima flute boje i velikog odstupanja magente.

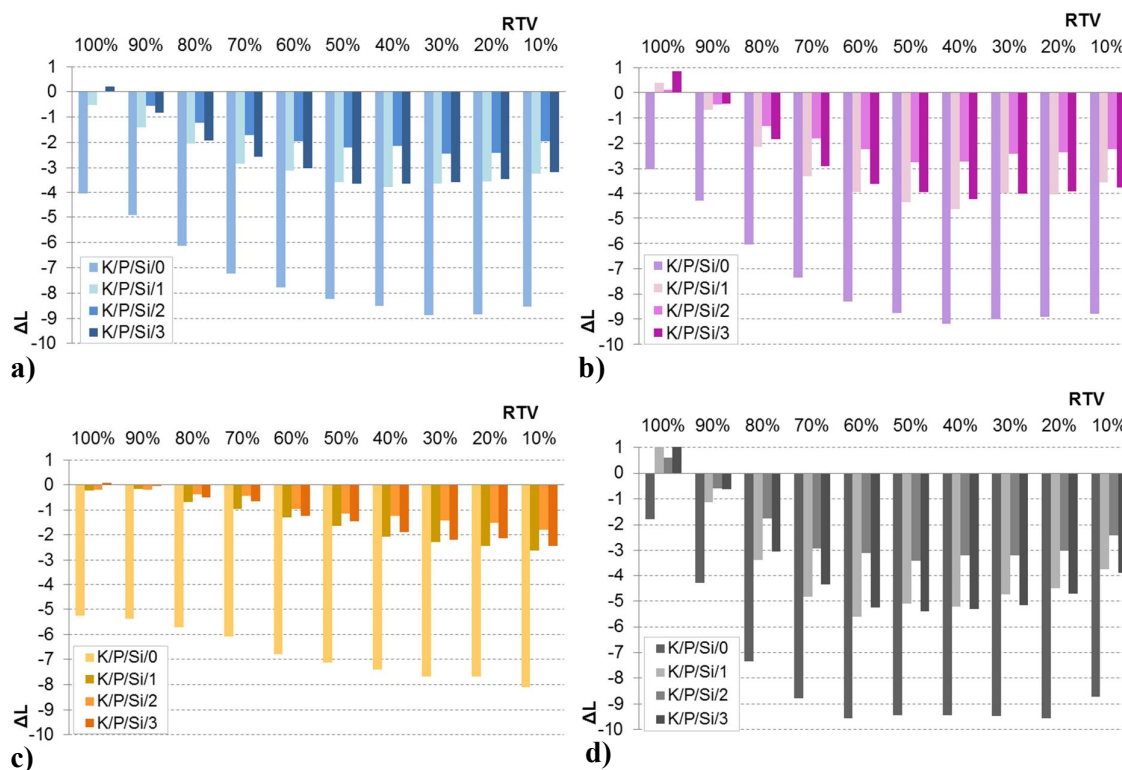
Uspoređujući i različite uzorke, najveće odstupanje tona je prisutno kod uzoraka s 0 mas% i 3 mas%  $\text{SiO}_2$  nano esticama, jedina iznimka je kod 90% i 100% RTV cijana. Iz rezultata svih promjena tona može se zaključiti da uzorci s 2 mas%  $\text{SiO}_2$  nano esticama u premazu imaju najniže vrijednosti.



**Slika 4.6.** Promjene kromine ( $\Delta C$ ) otisnutih rastertonskih vrijednosti (RTV): a) cijana; b) magente; c) flute; d) crne nakon nano-enja PCL- $\text{SiO}_2$  nanokompozitnih premaza: 0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%

Ispitivani uzorci (K/P/Si/0, K/P/Si/1, K/P/Si/2 i K/P/Si/3) analizirani su i na promjenu krome (C) koja upu uje na promjenu u zasi enosti boje. Rezultati prikazani na slici 4.6. opisuju promjenu krome (C) za rastertonske vrijednosti osnovnih boja otiska. Pozitivne vrijednosti upu uju na pove anje, a negativne na smanjenje zasi enosti boja u odnosu na vrijednost prije nano-enja premaza. Iz rezultata je vidljivo da je do najvi-e promjene u zasi enju do-lo kod magenta (slika 4.6. b) i flute boje (slika 4.6. c). Vrijednosti variraju od -4 za pune tonove (100% RTV) do 5,2 za srednje tonove (40% i 50% RTV). Odstupanje zasi enosti kod cijan boje u punim tonovima je sli no kao kod magente i flute, a kod srednjih tonova je promjena krome znatno niža s maksimalnom vrijedno- u do 2,6 (slika 4.6. a). Crni tonovi imaju nezamjetnu promjenu u kromi -to je i o ekivano zbog injenice da je crna akromatska boja. Najve a razlika zasi enja boja kod uzoraka sa i bez SiO<sub>2</sub> nano estica primije ena je u punim tonovima (100% RTV). Uzorci sa SiO<sub>2</sub> nano esticama pokazuju zna ajno manje odstupanje u kromi, naro ito za flutu i magenta tonove. Uspore ivanjem uzoraka primje uje se da je kod 10% do 70% RTV cijana, magente i flute najve e odstupanje krome kod uzoraka s 1% i 3% SiO<sub>2</sub> nano estica, dok je kod 90% i 100% RTV najve e odstupanje kod istog PCL premaza (0% SiO<sub>2</sub>). Kod crne boje uzorci sa i bez SiO<sub>2</sub> nano esticama imaju ujedna eno odstupanje u cijelom RTV podru ju. Iz ovih rezultata je vidljivo da se najmanje promjene u tonu pojavljuju kod uzoraka s 2% SiO<sub>2</sub> nano estica.

Iz rezultata svjetline (slika 4.7.) vidljivo je da je do-lo do promjene za uzorke koji sadrže SiO<sub>2</sub> estice od 0 do maksimalno -5,2 L za sve boje u cijelom RTV podru ju. Najve e odstupanje primje uje se u podru ju 60% do 30% RTV za cijan (slika 4.7. a), magentu (slika 4.7. b) i crnu (slika 4.7. d), dok je za flutu to podru je od 30% do 10% RTV. Negativne vrijednosti upu uju da svjetlina boje u CIE Lab koordinatnom sustavu ima pomak prema svjetlijem tonu, a pozitivne vrijednosti prema tamnijem. Rezultati upu uju da je promjena svjetline ve a -to je boja tamnija, stoga su najve e promjene u svjetlini vidljive kod crne boje, zatim magente i cijana, a kod flute najmanje. Tako er, može se primijetiti da su odstupanja svih boja najniža u podru ju punog tona. Uzorak s istim PCL premazom (K/P/Si/0) u odnosu na uzorak sa PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnim premazom pokazuje izrazito velike promjene svjetline. Uspore ivanjem uzoraka premaza koji sadrjavaju različite koncentracije SiO<sub>2</sub> nano estica vidljivo je da je najmanje odstupanje svjetline nastupilo u uzorcima s 2% nano estica kod svih boja za cjelokupni prirast boje.



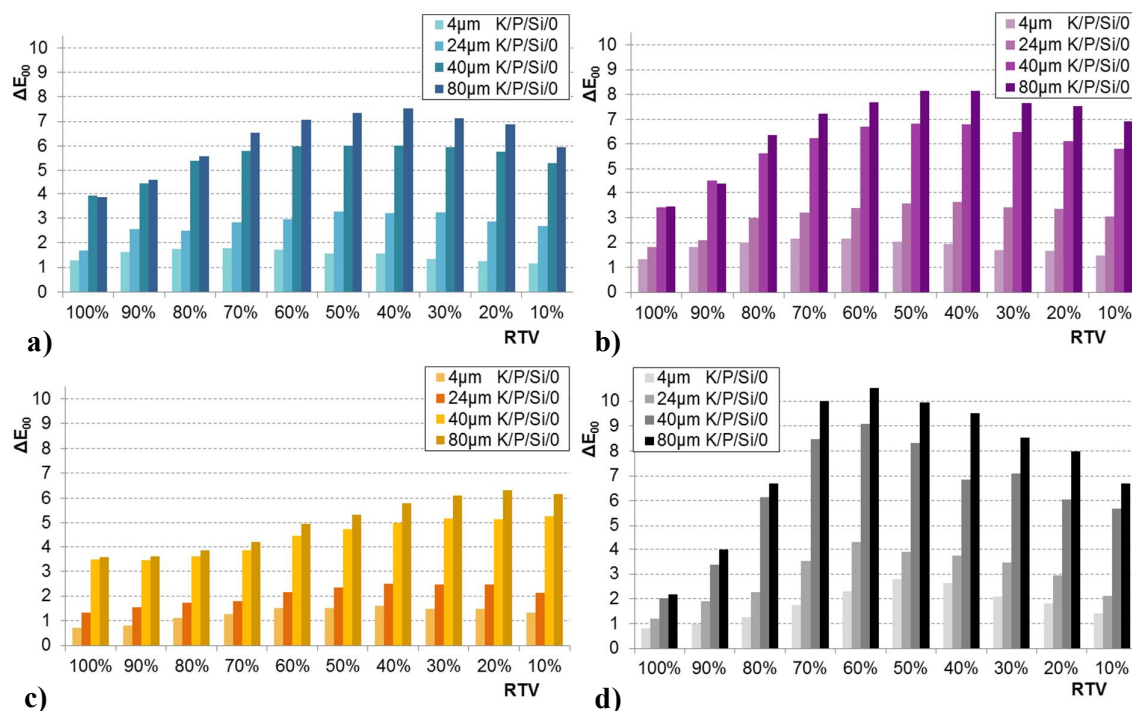
**Slika 4.7.** Promjene svjetline ( $\Delta L$ ) otisnutih rastertonskih vrijednosti (RTV): a) cijana; b) magente; c) flute; d) crne nakon nano-enja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: 0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%

Analizom rezultata promjene tona, krome i svjetline (slika 4.5. ó 4.7.) vidljivo je da prisutne nano estice SiO<sub>2</sub> u PCL premazu najvi-e utje u na smanjenje odstupanja svjetline ( $\Delta L$ ). Stupanj smanjenja jednoliko je raspore en dufl svih rastertonskih vrijednosti. Rezultati odstupanja  $\Delta C$  i  $\Delta L$  mogu se objasniti time -to su premazi matirani, a to utje e na smanjenje svjetline i smanjenje krome [16] -to je najvi-e vidljivo u srednjim tonovima kada dolazi do mijenjanja refleksije svijetla od kartona i boje otisnute u rasteru. Tako er, svjetlina i kroma variraju ovisno o indeksu refrakcije premaza. Kod takvih promjena svjetlina se uvijek smanjuje, a kroma se smanjuje u punim i tamnim tonovima, dok u svjetlijim raste [13].

Analiziraju i rezultate  $\Delta H$ ,  $\Delta C$  i  $\Delta L$  vrijednosti vidljivo je da kod dodavanja 1 mas%, 2 mas% i 3 mas% koncentracije SiO<sub>2</sub> nano estica postoje zna ajnije razlike iz kojih se moe zaklju iti da modifikacija PCL polimera sa 2 mas% SiO<sub>2</sub> nano estica ima najpovoljniji indeks refrakcije -to rezultira najmanjim odstupanjem u promjenama boja.

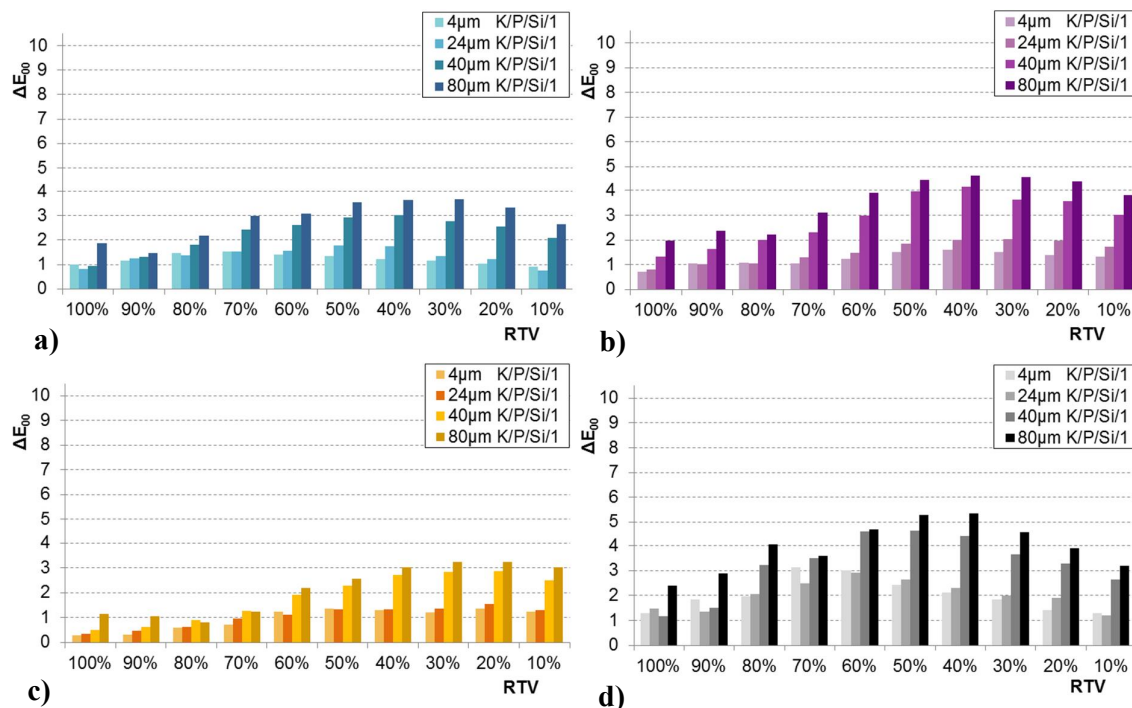
#### 4.1.2. Rezultati i rasprava utjecaja debljine PCL-SiO<sub>2</sub> premaza

Prethodno istraflene koncentracije SiO<sub>2</sub> nano estica u PCL premazu su nanese na karton u etiri debljine: 4  $\mu$ m, 24  $\mu$ m, 40  $\mu$ m, 80  $\mu$ m. Rezultati su prikazani kao promjena boja  $\Delta E_{00}$  u podru ju vrijednosti od 0 do 10 i cjelokupni prirast boja tj. njihove rastertonske vrijednosti od 0 do 100%. Iz rezultata uzoraka s istim PCL premazom (slika 4.8.) vidljivo je da je promjena boja nastupila kod svih debljina premaza za sve boje otiska. Najve e odstupanje primije eno je za flutu boju u podru ju svijetlih tonova (40% do 10% RTV), dok je za ostale boje maksimalna promjena boja nastupila u podru ju od 60% do 30% RTV.



**Slika 4.8.** Promjena boja ( $\Delta E_{00}$ ) rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nano-enja PCL premaza debljine: 4  $\mu$ m, 24  $\mu$ m, 40  $\mu$ m, 80  $\mu$ m; za a) cijan; b) magentu; c) flutu; d) crnu

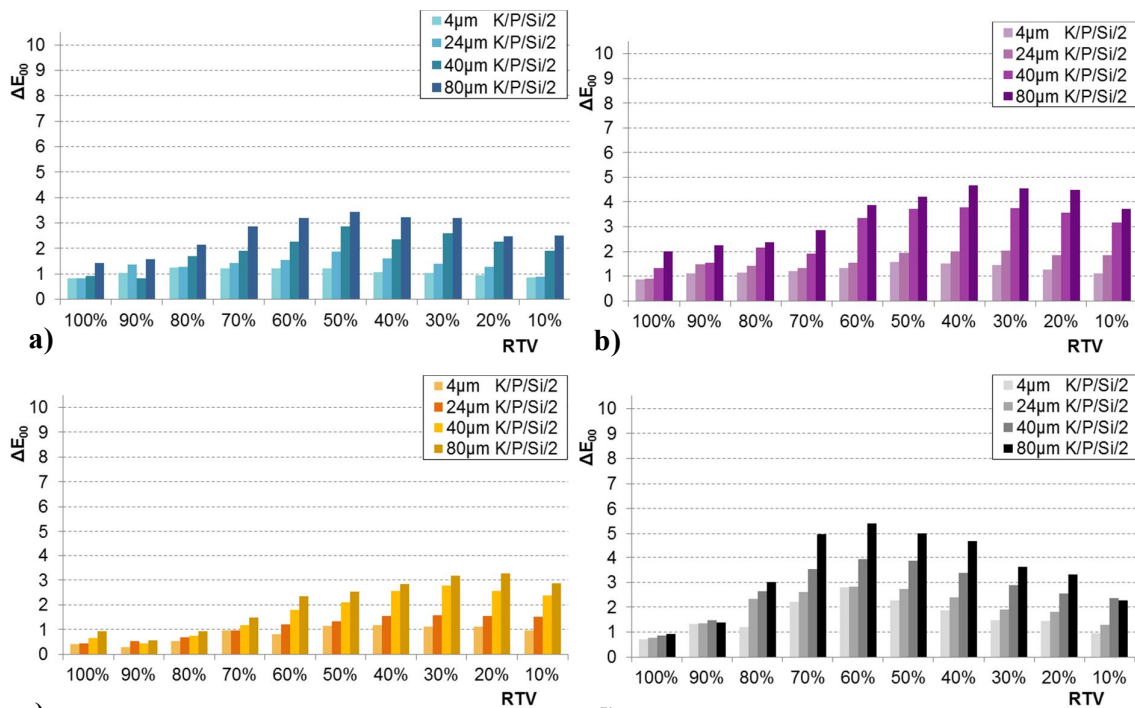
Uspore uju i razli ite debljine premaza mo fle se primijetiti da odstupanja unutar pojedine boje imaju isti trend –to upu uje na to da debljine premaza nemaju naro ito razli iti utjecaj na na in odstupanja boja, ve da je stupanj promjene ve i kod uzoraka ve e debljine i manji kod uzoraka manje debljine premaza. Prema definiranom standardu o odstupanju boja (ISO 12647-2) uzorci istog PCL premaza su prihvatljivi samo za debljinu premaza 4  $\mu$ m i 24  $\mu$ m.



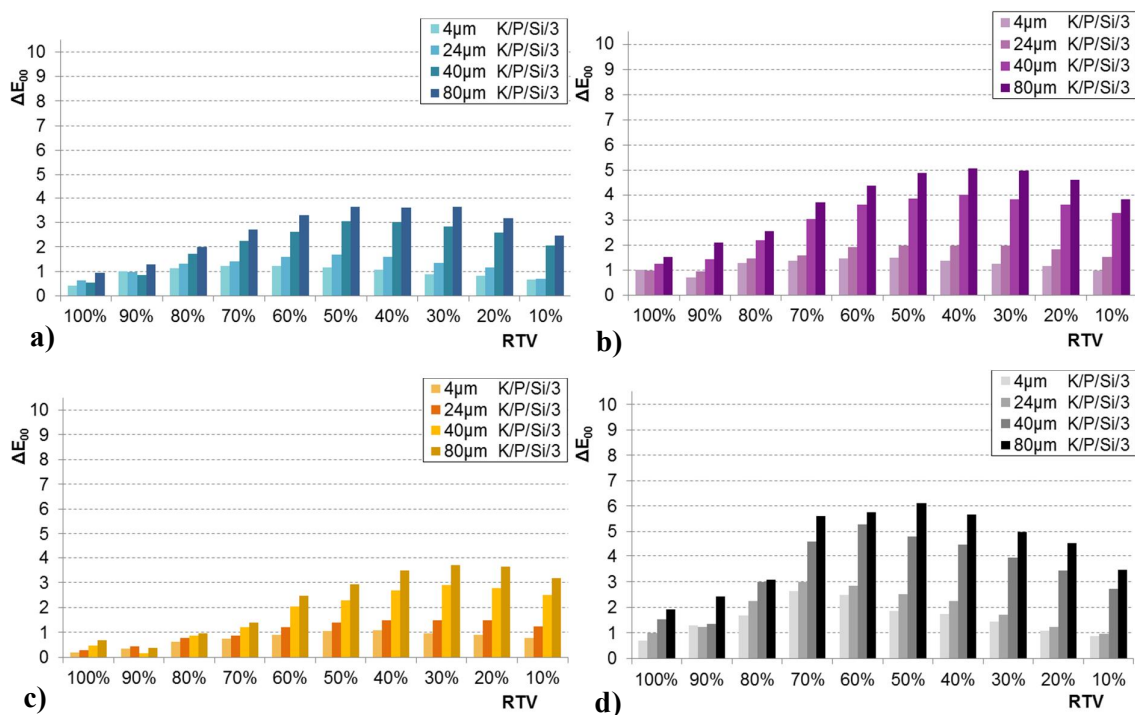
**Slika 4.9.** Promjena boja ( $\Delta E_{00}$ ) rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nano-enja PCL-1%  $\text{SiO}_2$  nanokompozitnih premaza debljine: 4  $\mu\text{m}$ , 24  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ ; za a) cijan; b) magentu; c) flutu; d) crnu

Iz rezultata uzoraka s PCL- $\text{SiO}_2$  nanokompozitnim premazima (slika 4.9. ó 4.11.) vidljivo je da je promjena boja nastupila kod svih debljina premaza za sve boje otiska. Kao i kod uzoraka s istim PCL premazom najveće odstupanje za flutu boju primjećuje se u području svijetlih tonova (30% do 10% RTV), dok za ostale boje maksimalna promjena boja nastupa kod 60% do 30% RTV. Također, uspoređujući različite debljine premaza, primjećuje se da odstupanja unutar pojedine boje imaju isti trend. Za razliku od uzoraka s istim PCL premazom uzorci s PCL- $\text{SiO}_2$  nanokompozitnim premazom debljine 4  $\mu\text{m}$ , 24  $\mu\text{m}$  i 40  $\mu\text{m}$  su unutar dozvoljene tolerancije sa značajno nižim vrijednostima, dok uzorak s nanokompozitnim premazom debljine 80  $\mu\text{m}$  odstupa od dozvoljene tolerancije samo kod: 40% i 50% RTV crne kod K/P/Si/1 (slika 4.9. d), 60% RTV crne kod K/P/Si/2 (slika 4.10. d), 40% RTV magente (slika 4.10. b) i 40% - 70% RTV crne kod K/P/Si/2 (slika 4.10. d).





**Slika 4.10.** Promjena boja ( $E_{00}$ ) rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nano-enja PCL-2% SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza debljine: 4 μm, 24 μm, 40 μm, 80 μm; za a) cijan; b) magentu; c) flutu; d) crnu



**Slika 4.11.** Promjena boja ( $E_{00}$ ) rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nano-enja PCL-3% SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza debljine: 4 μm, 24 μm, 40 μm, 80 μm; za a) cijan; b) magentu; c) flutu; d) crnu

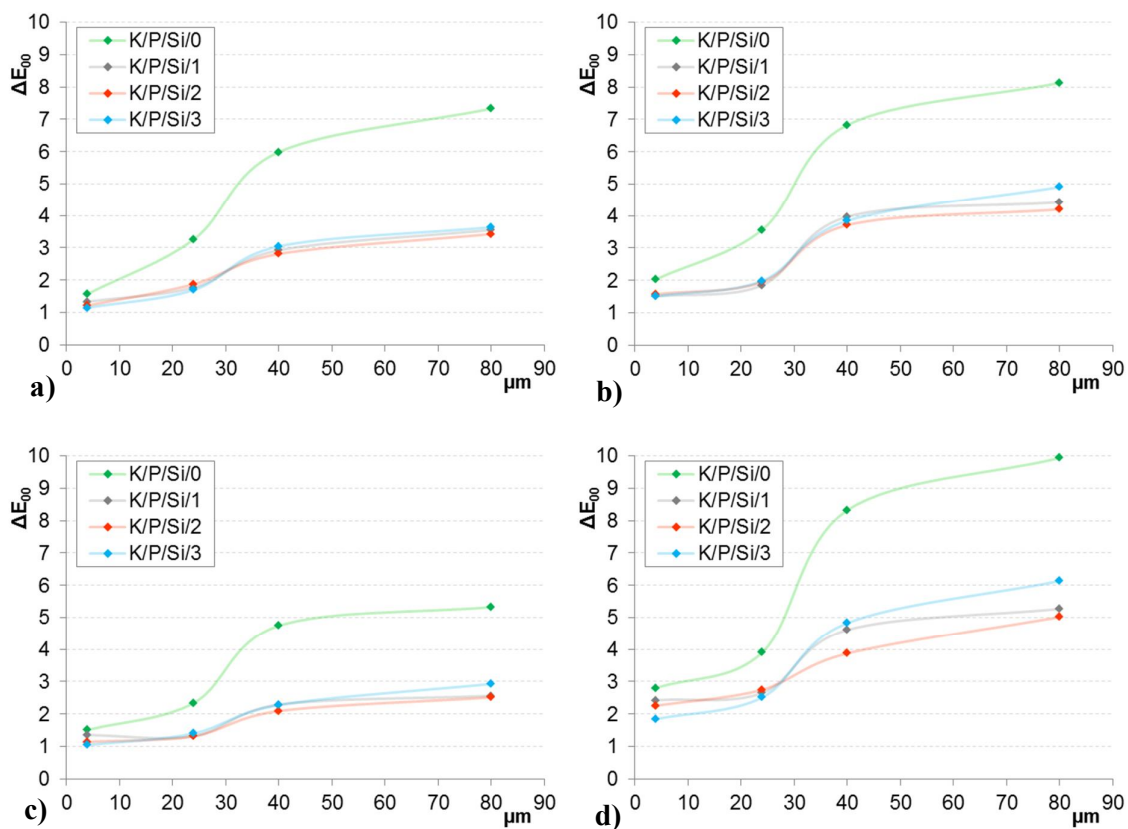
Analizom odstupanja u tonovima ispitivanih boja zapaženo je da se maksimalne vrijednosti  $E_{00}$  nalaze u različitim RTV područjima (tablica 4.1.). Otkrivana maksimalna odstupanja su u području 50% rastertonske vrijednosti. To je uglavnom slučaj kod svih boja osim plave. Prethodno poglavlje opisuje zašto je za plavu boju veći odmak u svjetlijim tonovima. U tablici 4.1. je također vidljivo da se maksimalno odstupanje cijan boje za premaz debljine 4  $\mu\text{m}$  nalazi u području 70% - 80% RTV. Ovo se može objasniti činjenicom da su jako mala odstupanja ( $\pm 0,4$ ) kod svih cijan rastertonskih vrijednosti za tu debljinu premaza pa se može tumačiti kao greška unutar dozvoljene tolerancije.

**Tablica 4.1.** RTV područje maksimalne vrijednosti  $\Delta E_{00}$  ovisno o boji i debljini premaza

	4 $\mu\text{m}$	24 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$	80 $\mu\text{m}$
<b>Cijan</b>	70%-80%	50%	30%-50%	40%-50%
<b>Magenta</b>	40%-60%	30%-50%	40%-50%	40%-50%
<b>Žuta</b>	20%-40%	20%-30%	10%-30%	20%-30%
<b>Crna</b>	50%-70%	60%	50%-60%	40%-60%

Provedena je i analiza utjecaja premaza obzirom na povećanje debljine premaza. Izdvojene su vrijednosti u području najvećeg odstupanja (50% RTV) za procesne boje i prikazane su na slici 4.12. odnosom debljine premaza i odstupanja boja. Iz prikaza se može primijetiti naglo povećanje  $E_{00}$  između uzoraka s premazom debljine 24  $\mu\text{m}$  i 40  $\mu\text{m}$ . Rast  $E_{00}$  vrijednosti između uzoraka s premazom debljine 4  $\mu\text{m}$  i 24  $\mu\text{m}$  je sličan linearnom rastu između 40  $\mu\text{m}$  i 80  $\mu\text{m}$ . Taj trend je vidljiv kod svih uzoraka i za sve procesne boje. Detaljniji uvid u odstupanje boje između 24  $\mu\text{m}$  i 40  $\mu\text{m}$  nije moguće zbog ograničavanja za nanošenje premaza. To ke odstupanja za CMY boja kod uzoraka s različitim koncentracijama  $\text{SiO}_2$  nanoestica su uglavnom usklađene do debljine premaza 40  $\mu\text{m}$ . Odstupanje se pojavljuje tek kod uzoraka debljine premaza 80  $\mu\text{m}$ . Veća odstupanja kod premaza sa  $\text{SiO}_2$  nanoesticama su vidljiva kod crnih tonova. Neusklađenost je primijećena kod svih debljina osim pri nanosu od 24  $\mu\text{m}$ , a kod uzoraka s 2 mas%  $\text{SiO}_2$  nanoestica primjećuju se niže vrijednosti odstupanja boja i linearniji rast obzirom na povećanje debljine premaza.



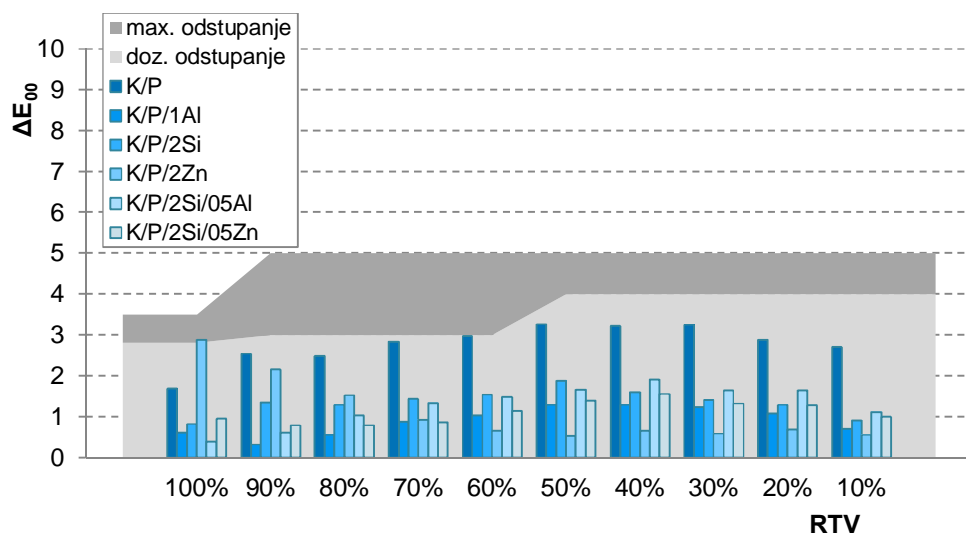


**Slika 4.12.** Prikaz rasta odstupanja boja ( $\Delta E_{00}$ ) obzirom na debljinu premaza za 50% RTV a) cijana; b) magente; c) flute; d) crne

Odstupanja u srednjim tonovima RTV-a imaju značajan utjecaj na odstupanje boja koje se dobivaju miješanjem srednjih i svjetlijih tonova procesnih boja. Iz tih razloga preporučljivo je koristiti premaz minimalnog i/ili optimalnog utjecaja na odstupanje boja uz zadržavanje ostalih potrebnih svojstava za unapređenje kartona.

## 4.2. Kolorimetrijska svojstva otiska na kartonu s PCL nanokompozitnim premazima

Nakon temeljite analize vizualnih svojstava PCL premaza i PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza različitih koncentracije nano estica te nakon analiza svojstava različitih debljina nanosa, istraffivanja su nastavljena s definiranom vrijednošću koncentracije nano estica i debljine nanosa premaza na kartone različitih gramature. Ispitivanjem optičkih svojstava SiO<sub>2</sub> nano estice (poglavlje 4.1.2.) definirana je optimalna koncentracija (2 mas%) i debljina premaza (24 μm). Nastavak istraffivanja se temelji na usporedbi optičkih svojstava različitih vrsta nano estica dodanih u PCL premaz. Ispitivani uzorci označeni su kao: K/P (bez nano estica), K/P/1Al, K/P/2Si i K/P/2Zn, K/P/2Si/05Al i K/P/2Si/05Zn gdje su vrsta i udio nano estica bili: 1 mas% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 mas% SiO<sub>2</sub>, 2 mas% ZnO te 2 mas% SiO<sub>2</sub> sa 0,5 mas% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 2 mas% SiO<sub>2</sub> sa 0,5 mas% ZnO. Rezultati mjerenja odstupanja boje ( $E_{00}$ ) za cijan, magenta, flutu i crnu boju prikazani su na slikama 4.13. i 4.16.

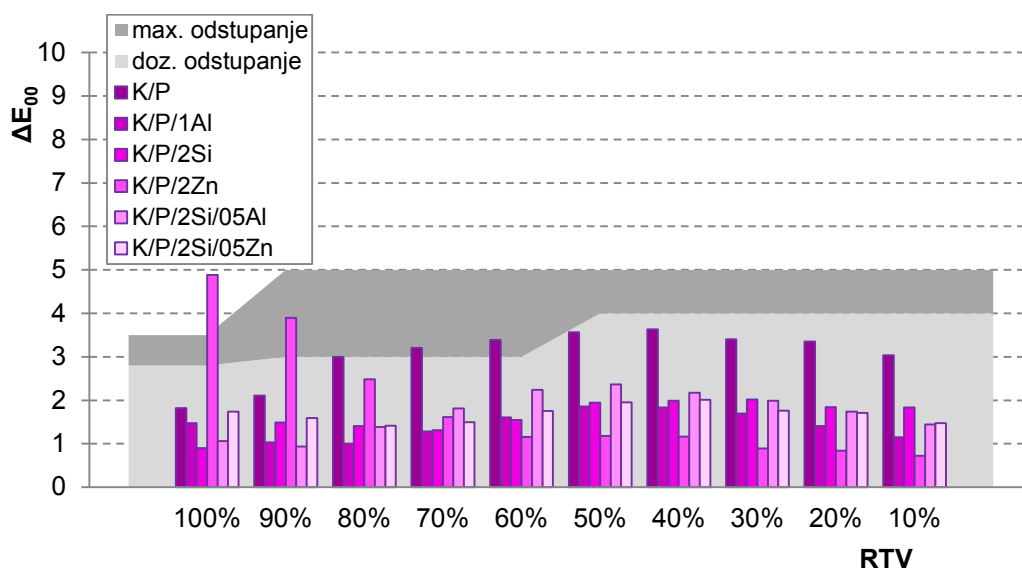


**Slika 4.13.** Promjena boje ( $E_{00}$ ) cijan rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nano-enja PCL premaza modificiranog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i ZnO nano esticama

Iz rezultata za cijan boju (slika 4.13.) vidljivo je da je došlo do promjene boje za uzorke od 0,3 do maksimalno 3  $E_{00}$  za cijelo RTV područje. Najveće odstupanje primjećuje se u području 60% do 30% RTV dok su u području 100% i 90% odstupanja najniža za sve uzorke osim K/P/2Zn. Kod uzoraka s PCL-ZnO nanokompozitnim premazom najveća promjena boja se pojavljuje u punim tonovima (100% i 90% RTV) dok za ostale RTV vrijednosti uzrokuje minimalnu promjenu boje, najmanju od svih ispitivanih uzoraka premaza. Također, može se

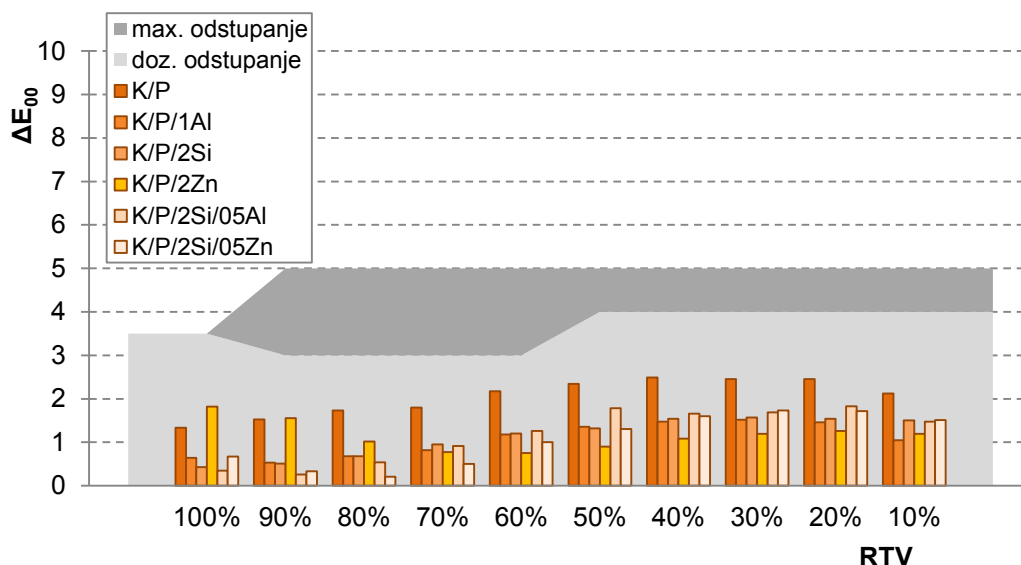
primijetiti da su odstupanja cijan boje za sve uzorke premaza ispod praga dozvoljenog odstupanja. Uzorak kartona s PCL premazom bez nanočestica pokazuje veća odstupanja u cjelokupnom prirastu boje u odnosu na uzorke s PCL nanokompozitnim premazom. Najmanje odstupanje kroz cijeli prirast boje prouzrokovao je uzorak s PCL- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanokompozitnim premazom.

Iz histogramskog prikaza magenta tonova (slika 4.14.) vidljiva su veća odstupanja boje u odnosu na cijan tonove. Promjena boje je nastupila kod svih uzoraka i to od 1,2 do maksimalno 4,9  $\Delta E_{00}$  za cijelo RTV područje. Kao i kod cijan boje najveće odstupanje primjećuje se u području 60% do 30% RTV dok su u području 100% i 90% odstupanja najniža za sve uzorke osim K/P/2Zn. Također, kao i kod cijan boje, kod uzoraka s PCL-ZnO nanokompozitnim premazom najveća promjena boja se pojavljuje u punim tonovima (100% i 90% RTV), dok za ostale RTV vrijednosti uzrokuje minimalnu promjenu boje, najmanju od svih ispitivanih uzoraka premaza. U ovom slučaju odstupanje boje u punom tonu se nalazi izvan definirane dozvoljene tolerancije.



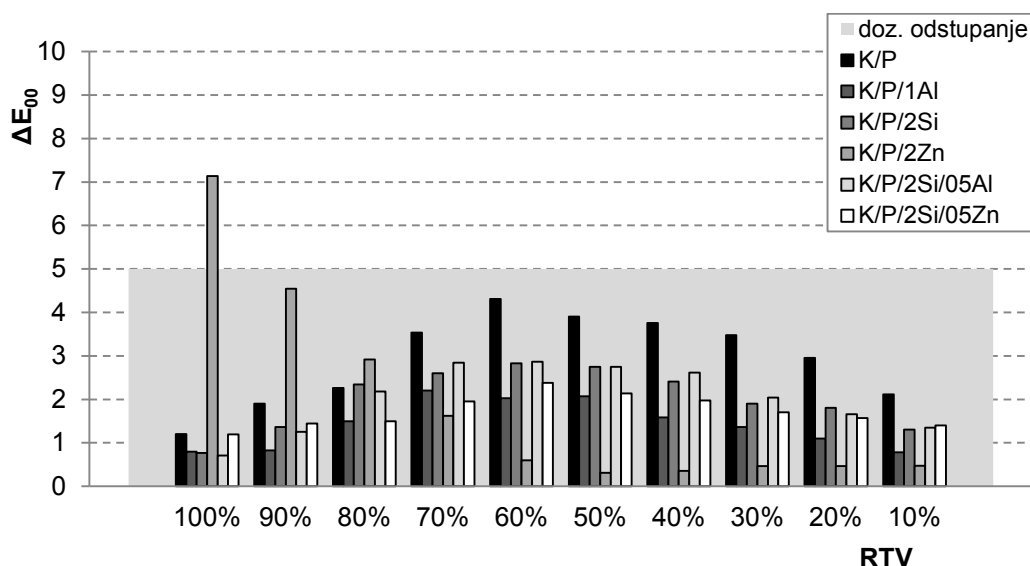
**Slika 4.14.** Promjena boje ( $\Delta E_{00}$ ) magenta rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL premaza modificiranog  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

Odstupanje u području žute boje je prikazano na slici 4.15. Vrijednosti odstupanja boja su slični onima kao kod magenta tonova samo sa znatno nižim vrijednostima koja se najviše očituje kod PCL-ZnO premaza za pune tonove žute boje. Sve izmjerene vrijednosti značajno su niže od dozvoljenog odstupanja, a kao i kod prethodnih rezultata uzorci s čistim PCL premazom uzrokuju najveću promjenu boje kroz ispitane rastertonske vrijednosti.



**Slika 4.15.** Promjena boje ( $\Delta E_{00}$ ) žutih rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL premaza modificiranog  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

Iz rezultata za crnu boju (slika 4.16.) vidljivo je da je došlo do promjene boje za uzorke od 0,9 do maksimalno 7,1  $\Delta E_{00}$  za cijelo RTV područje. Svi uzorci osim K/P/2Zn imaju najniže vrijednosti u području punih tonova, a najviše u srednjim (50% do 60% RTV). Kao i kod magenta boje, uzorak s PCL-ZnO nanokompozitnim premazom u 100% RTV ima  $\Delta E_{00}$  vrijednost koja prelazi dozvoljeno odstupanje boje, dok u 70% do 10% RTV području ima najniže vrijednosti u odnosu na ostale uzorke.



**Slika 4.16.** Promjena boje ( $\Delta E_{00}$ ) crnih rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL premaza modificiranog  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

U crnim tonovima primjećuje se najveći stupanj promjene boje. Poznato je da mat (hrapave) površine prouzrokuju i do 20% spektralne translacije s dominantnim utjecajem na smanjenje svjetline ( $\Delta L$ ) i krome ( $\Delta C$ ) pri čemu ton ( $\Delta H$ ) ostaje nepromijenjen [16,14,15]. Iz tog razloga vidljivije su promjene tamnijih i zasićenijih boja, poput magente i crne, a manje vidljive kod žutih tonova.

Iz rezultata odstupanja boja kod različitih nanokompozitnih premaza može se zaključiti da se indeks refrakcije čistog PCL razlikuje od indeksa refrakcije ostalih PCL nanokompozitnih uzoraka. Dodavanjem nanočestica u PCL premaz postignuta je veća optička transparentnost premaza [132]. Također, iz rezultata se može pretpostaviti da povećanje transparentnosti upućuje na bolju interakciju PCL polimer – nanočestice što omogućuje jednoliku disperziju punila u polimernoj matrici [133]. Rezultati su potvrdili da  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$  nanočestice poboljšavaju refrakcijski indeks PCL polimera kada se koriste u 1 mas% i 2 mas%, kao što je dokazano dodavanjem u poli(metil metakrilat) polimer [124]. Ovim je potvrđena prva pomoćna hipoteza ( $H_{2pom}$ ). Do većeg odstupanja boja punih tonova kod uzoraka ZnO nanočestica je došlo iz razloga što te nanočestice imaju svojstvo posvjetljavanja tj. nisu prozirne i koriste se za postizanje bijelih tonova. Navedeno svojstvo se očituje u rezultatima UV-Vis spektroskopije (poglavlje 4.3.3.) kod kojih uzorci sa ZnO nanočesticama u odnosu na neotisnuti karton imaju veće vrijednosti reflektancije u cijelom spektru za bijelo polje boje. Iz rezultata istraživanja može se zaključiti da su nanočestice značajno poboljšale refrakcijski indeks premaza i da je postojeće odstupanje boje uzrokovano matiranom površinom filma [15].

### 4.3. Analiza svojstava kartona s PCL nanokompozitnim premazima

Analiza rezultata karakterizacije ambalažnih kartona s PCL nanokompozitnim premazima koji sadrže različite nanočestice u različitim udjelima i kombinacijama prevedena je na uzorcima koji su označeni kao: K/P/1Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), K/P/2Si ( $\text{SiO}_2$ ), K/P/2Zn ( $\text{ZnO}$ ), K/P/2Si/05Al ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i K/P/2Si/05Zn ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ). PCL nanokompozitni premaz bio je jednolike debljine ( $24\text{ }\mu\text{m}$ ), a nanesen je na uzorke kartona različite gramature ( $230\text{ g/m}^2$ ,  $280\text{ g/m}^2$ ,  $350\text{ g/m}^2$ ). Mehanička svojstva ambalažnih kartona s PCL nanokompozitnim premazima ispitana su za definirana svojstva.

Za unapređenje svojstava različitih ambalažnih kartona od iznimne je važnosti nanošenje premaznog sloja (homogenost, dispergiranoš nanočestica), debljina premaza, prijanjanje (adhezivnost) uz podlogu (karton). Stoga je provedena karakterizacija otopine PCL nanokompozitnog premaza prije nanošenja na podlogu. Određena je kinematička i dinamička viskoznost otopine te je određena gustoća PCL otopina. Rezultati su prikazani u tablici 4.2.

**Tablica 4.2.** *Gustoća tekućih premaza i njihovi kinematički i dinamički koeficijenti viskoznosti*

Uzorak	Kinematički koeficijent viskoznosti ( $\nu$ )	Gustoća ( $\rho$ )	Dinamički koeficijent viskoznosti ( $\eta$ )
K/P	$51,1 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$0,905\text{ g/cm}^3$	$46,25 \cdot 10^{-3}\text{ Pa s}$
K/P/1Al	$56,2 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$0,909\text{ g/cm}^3$	$51,08 \cdot 10^{-3}\text{ Pa s}$
K/P/2Si	$57,5 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$0,910\text{ g/cm}^3$	$52,32 \cdot 10^{-3}\text{ Pa s}$
K/P/2Zn	$42,7 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$0,912\text{ g/cm}^3$	$52,44 \cdot 10^{-3}\text{ Pa s}$
K/P/2Si/05Al	$60,0 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$0,906\text{ g/cm}^3$	$54,36 \cdot 10^{-3}\text{ Pa s}$
K/P/2Si/05Zn	$56,2 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$0,912\text{ g/cm}^3$	$51,25 \cdot 10^{-3}\text{ Pa s}$

Mjereno na radnoj temperaturi od  $22\text{ }^\circ\text{C}$

Tako se iz rezultata može vidjeti da dispergiranjem nanočestica u otopini PCL polimera dolazi do povećanja kinematičke kao i dinamičke viskoznosti, ali i do povećanja gustoće otopine. Do povećanja gustoće dolazi uslijed povećane gustoće samih čestica, ali do promjene viskoznosti dolazi i zbog pojave agregiranja čestica. To je osobito vidljivo za uzorke s kombiniranim nanočesticama. Rezultati upućuju da je povećana interakcija između metalnih oksida uzrokovala agregacije punila što je povećalo viskoznost nanokompozita (osobito primijećeno kod uzoraka K/P/2Si/05Al i K/P/2Si/05Zn).

#### 4.3.1. Rezultati i rasprava adhezijskih svojstava

Slobodna energija površine kao i ostali parametri adhezije određeni su mjerenjem kontaktnog kuta između površine kartona, kartona s premazom i standardnih testnih tekućina [voda ( $\theta_W$ ), glicerol ( $\theta_G$ ) i dijodometan ( $\theta_{DIM}$ )]. Na osnovi tako dobivenih rezultata kontaktnih kutova moguće je donijeti ocjenu o površinskim svojstvima pojedinog materijala i njihovim interakcijama na međufazi, tj. o njihovoj međusobnoj povezanosti. Za dobivanje stabilne kartonske ambalaže s PCL nanokompozitnim premazom (bez nastupanja njihova razdvajanja) bilo je neophodno odrediti površinska svojstva kartona, PCL premaza i PCL nanokompozitnih premaza. Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova prikazane su u tablici 4.3., a određene su prema Youngovoj jednadžbi [134]. Niža površinska napetost testne tekućine daje niže vrijednosti kontaktnog kuta na ispitivanoj površini, dakle više vrijednosti kontaktnih kutova očekivane su za polarne tekućine na hidrofobnim površinama i obratno.

**Tablica 4.3.** Kontaktni kut kartona (K) s PCL (P) premazom modificiran sa  $\text{SiO}_2$  (Si),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al) i  $\text{ZnO}$  (Zn) nanočesticama

Uzorak	Kontaktni kut ( $\theta^\circ$ )		
	voda	glicerol	dijodometan
K/O	79,0	110,1	49,9
K/P	79,1	77,0	34,0
K/P/1Al	72,2	77,4	33,2
K/P/2Si	89,2	79,8	30,2
K/P/2Zn	85,0	76,3	33,3
K/P/2Si/05Al	90,5	85,1	35,0
K/P/2Si/05Zn	88,1	83,0	35,2

Zapaženo je da svi uzorci s dodatkom  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  nanočestica pokazuju hidrofobna svojstva dok niži kontaktni kutovi uzoraka s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama sugeriraju suprotna površinska svojstva (hidrofilnost). Rezultati kontaktnog kuta za čisti karton upućuju na znatno veću površinsku napetost kod neutralnog glicerola u usporedbi s PCL premazom i obe površine imaju vrlo niske kontaktne kutove u interakciji s nepolarnim dijodometanom. Rezultati PCL nanokompozitnih premaza pokazuju da su vrijednosti njihovih kontaktnih kutova između vrijednosti čistih komponenti i glicerola. Isto opažanje vidljivo je za uzorke s PCL- $\text{SiO}_2$  premazom i nepolarnim dijodometanom. Značajan utjecaj  $\text{SiO}_2$  nanočestica na površinska svojstva premaza vidljiv je kod sve tri testne tekućine kod svih premaza koji sadrže  $\text{SiO}_2$  nanočestice. Iz prikazanih rezultata također se mogu procijeniti interakcije između

nanočestica i svake pojedine komponente. Na primjer, niža vrijednost kontaktnog kuta vode ( $72,2^\circ$ ) je dobivena kod PCL premaza modificiranog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama što upućuje na polarniji karakter premaza u odnosu na ostale uzorke premaza. Najmanje polaran (nepolaran) premaz je onaj modificiran sa  $\text{SiO}_2$  nanočesticama ( $30,2^\circ$ ), a neutralan premaz je onaj s nanočesticama ZnO. Nadalje, primijećeno je da prisustvo nanočestica utječe na površinska svojstva premaza te da su nanočestice utjecale na povećanu adhezivnost kartona i PCL nanokompozitnog premaza smanjenjem površinske napetosti. Iz navedenih rezultata zaključuje se da je došlo do interakcija između molekula polimera s nanočesticama budući da su nastala područja ograničene mobilnosti molekula polimera u prisustvu nanočestica. Tako su primijećena neka rasipanja kvašenja zbog iznimne osjetljivosti površinskih svojstava budući da su ona odraz gustoće nanočestica (disperzija nanočestica) u površinskom sloju koji je u direktnom kontaktu s tekućom fazom. Ukupna slobodna energija površine i njezina disperzivna i polarna komponenta izračunate su prema Wu modelu [134,135] i prikazane u tablici 4.4.

**Tablica 4.4.** Ukupna slobodna energija površine ( $\gamma$ ), disperzijska ( $\gamma^d$ ) i polarna komponenta ( $\gamma^p$ ) uzoraka kartona s PCL premazom modificiranim sa  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i ZnO nanočesticama

Uzorak	Slobodna energija površine ( $\gamma$ ( $\text{mJ m}^{-2}$ ) - Wu)		
	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$
K/O	32,12	6,26	38,38
K/P	48,75	12,16	60,91
K/P/1Al	47,87	14,73	62,6
K/P/2Si	40,34	2,58	42,92
K/P/2Zn	40,96	3,88	44,85
K/P/2Si/05Al	39,98	1,59	41,57
K/P/2Si/05Zn	39,81	2,4	42,21

Primijećeno je da disperzijska komponenta ima veliki doprinos ukupnoj slobodnoj površinskoj energiji, dok je polarna komponenta značajno viša samo kod uzorka s čistim PCL premazom i premazom modificiranim s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Također, vidljivo je da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočestice dodatno povećavaju polarnost PCL premaza što upućuje na zadovoljavajuću interakciju i dobru disperziju u matrici. Nadalje, može se primijetiti da su polarne komponente slobodne površinske energije premaza s nepolarnim nanočesticama značajno niže, a vrijednosti njihovih disperzivnih komponenata su između vrijednosti čistih komponenata (karton i PCL premaz). To upućuje da  $\text{SiO}_2$  i ZnO nanočestice uspostavljaju interakciju sa kartonom i PCL premazom



što se pripisuje njihovoj jačoj (većoj) adhezivnosti. Utjecaj nanočestica prisutnih u premazima vidljiv je i potkrijepljen rezultatima ukupne energije površine koje su više od ukupne energije površine kartona i uglavnom su niže od ukupne energije površine čistog PCL-a. U skladu s navedenom tvrdnjom pronađeno je da je najveća adhezija postignuta u uzorcima sa ZnO nanočesticama jer je ukupna energija površine ( $44,85 \text{ mJm}^{-2}$ ) najbliža prosječnoj srednjoj vrijednosti ukupne energije površine čistih komponenata (čisti PCL  $60,9 \text{ mJm}^{-2}$  i čisti karton  $38,4 \text{ mJm}^{-2}$ ).

Kao što je poznato, ispitivanje međufaze različitih komponenata služi da bi se razjasnila adhezijska svojstva i kompatibilnost višeslojnih polimernih kompozitnih materijala [135–137]. Parametri adhezije se najčešće određuju kako bi se predvidjela optimalna adhezija na granici višefaznih sustava. Vrijednosti slobodne energije površine iz tablice 4.4. su korištene za izračunavanje adhezijskih parametara parova komponenti karton/PCL premaz (tablica 4.5.).

**Tablica 4.5.** Energija međufaze ( $\gamma_{12}$ ), adhezijski rad ( $W_a$ ) i koeficijent kvašenja ( $S_{12}$ ) uzoraka kartona s PCL premazom modificiran sa  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i ZnO nanočesticama

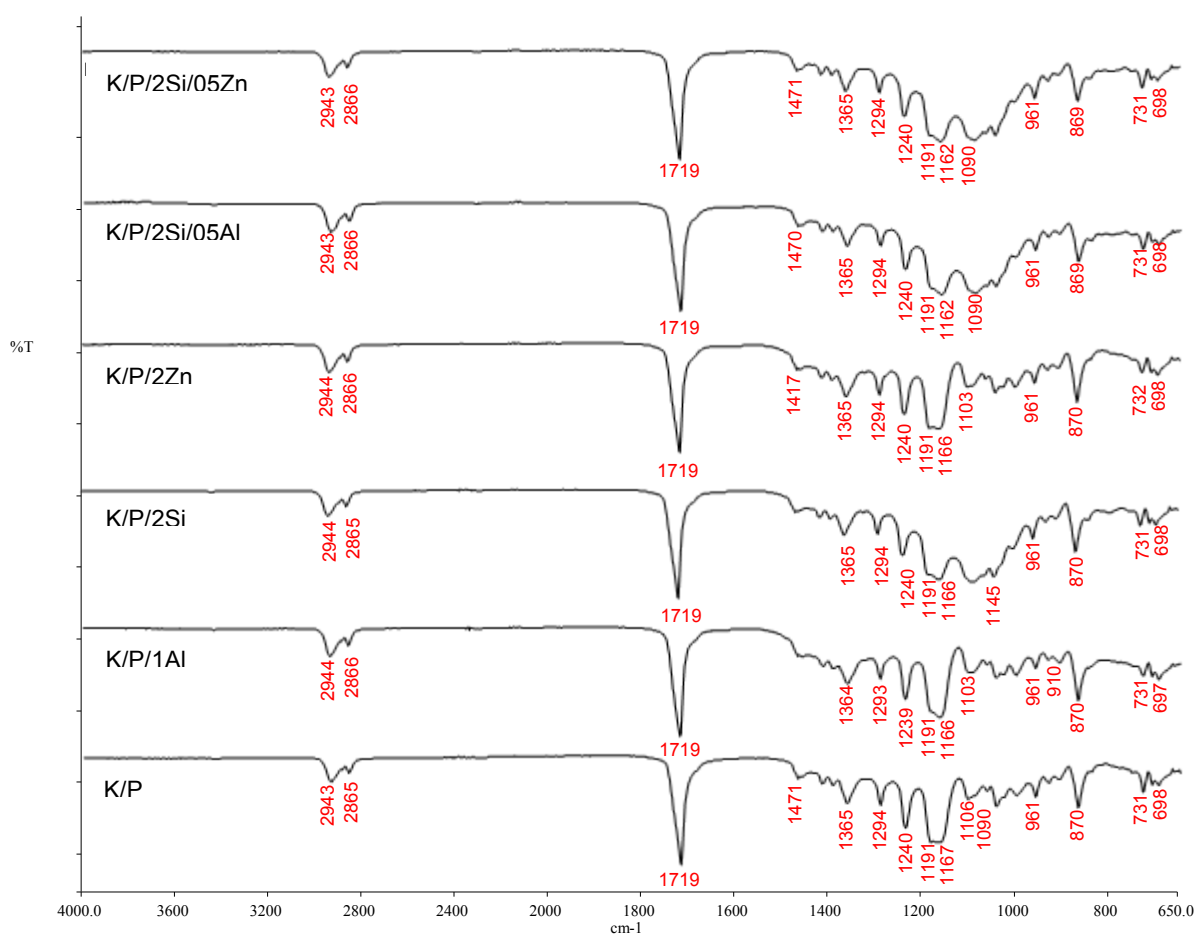
Uzorak	Parametri adhezije ( $\text{mJ m}^{-2}$ )		
	$W_u$		
	$\gamma_{12}$	$W_a$	$S_{12}$
K/P	5,31	93,98	-27,84
K/P/1Al	6,52	94,46	-30,74
K/P/2Si	2,46	78,84	-7,00
K/P/2Zn	1,64	81,59	-8,11
K/P/2Si/05Al	3,64	76,31	-6,83
K/P/2Si/05Zn	2,54	78,05	-6,37

Dobiveni rezultati rada adhezije prikazuju najveće vrijednosti za K/P par ( $93,83 \text{ mJ/m}^2$ ) i K/P/1Al ( $94,46 \text{ mJ/m}^2$ ) par što ukazuje na najveće disperzijske interakcije između ovih dviju površina s obzirom da su njihove najviše vrijednosti  $\gamma^d$   $48,75 \text{ mJ/m}^2$  i  $47,87 \text{ mJ/m}^2$ . Prema nekim autorima [138–140] samo disperzijske interakcije na međufazi su važne i doprinose radu adhezije. Iz rezultata energije međufaze i koeficijenta kvašenja može se zaključiti da su interakcije na međufazi uzoraka manje što je veći koeficijent kvašenja ( $-27,84$  i  $-30,74 \text{ mJ/m}^2$ ), kao i njihova energija međufaze ( $5,31$  i  $6,52 \text{ mJ/m}^2$ ). Isti zaključak je izveden iz metode mjerenja kontaktnih kutova. Kako bi se postigla dobra adhezijska svojstva između dvaju površina vrijednost koeficijenta razlijevanja ( $S_{1/2}$ ) treba biti pozitivan i minimalan, rad adhezije bi trebao biti maksimalan, a energija međufaze minimalna [141]. U skladu s drugom

hipotezom ( $H_{2\text{tem}}$ ) dobra adhezivnost postignuta između otisnutog kartona i premaza je rezultat uspostavljanja kohezijskih veza što omogućava kvalitetniju otpornost na mehanička naprezanja.

#### 4.3.2. Rezultati i rasprava infracrvene spektroskopije

Snimljeni spektri uzoraka kartona s PCL i PCL nanokompozitnim premazom prikazani su na slici 4.17. Vidljive su karakteristične vibracije veza PCL polimera na  $2977\text{ cm}^{-1}$  za simetrična i  $2865\text{ cm}^{-1}$  asimetrična istezanja alifatskih C–H skupina.



**Slika 4.17.** FTIR spektri ispitivanih uzoraka kartona premazanih PCL-om modificiranog sa  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

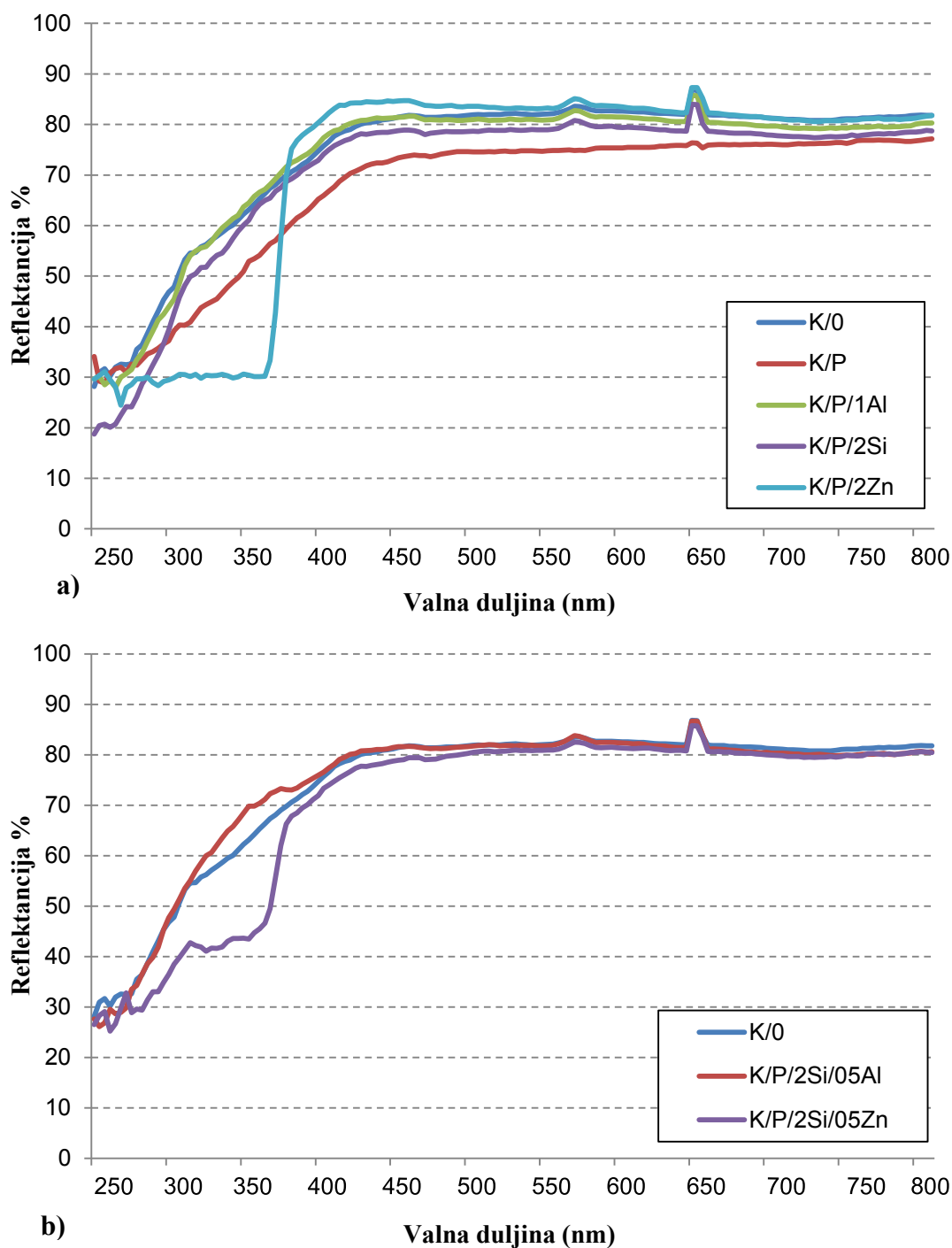
Vibracije na valnoj duljini  $1719\text{ cm}^{-1}$  opisuju karbonilne C=O skupine, a apsorbancija na  $1240\text{ cm}^{-1}$  odgovara asimetričnim istezanjem C–O–C veza, dok njihovo simetrično istezanje odgovara vrpčama na  $1167\text{ cm}^{-1}$ . U predjelu valnih duljina od  $1167\text{ cm}^{-1}$  do  $1191\text{ cm}^{-1}$  simetrične vibracije opisuju C–O veze, dok su vibracije na  $1191\text{ cm}^{-1}$  opisane istezanjem O–

C–O veza. Nadalje, vibracije na  $1471\text{ cm}^{-1}$  i  $1365\text{ cm}^{-1}$  opisuju istezanje C–H veza alkana, dok apsorbancija na  $731\text{ cm}^{-1}$  predstavlja vibracije  $-(\text{CH}_2)_n-$  veza kada su prisutne najmanje četiri skupine. FTIR spektri kartona s PCL nanokompozitnim premazom ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) pokazuju gotovo iste karakteristične vibracije kao čisti PCL premaz. Male varijacije u intenzitetu apsorpcije primijećene su kod svih uzoraka sa  $\text{SiO}_2$  nanočesticama u području valnih duljina od  $1166\text{ cm}^{-1}$  do  $1191\text{ cm}^{-1}$ . Karakteristične vrpce na  $1090\text{ cm}^{-1}$  i  $807\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju istezanju i širenju vibracijskih veza Si–O–Si [142]. U istim uzorcima primijećen je blagi pomak maksimuma s  $1103\text{ cm}^{-1}$  na  $1090\text{ cm}^{-1}$  dok za čisti PCL i PCL premaz s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u  $\text{ZnO}$  ovaj pomak nije uočen. Karakteristične vrpce  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočestica nisu uočene u uzorcima (K/P/2Al, K/P2/Zn) što ukazuje na dobru interakciju nanočestica s PCL polimerom i na ravnomjernu disperziju čestica u matrici. Iz literature je poznato da je FTIR spektrometrija korisna tehnika ispitivanja postignutih interakcija u višefaznim sustavima, na primjer kod vodikovih veza ili kod promjena kemijske strukture u elektroničkom okruženju [143].

#### 4.3.3. Rezultati i rasprava UV-Vis spektroskopije

Slika 4.18. prikazuje UV-Vis spektre bijelog kartona bez PCL premaza i s PCL nanokompozitnim premazom. UV-Vis spektrometrija se koristila kako bi se ustanovile promjene i utjecaji različito modificiranih PCL premaza na optička svojstva određivanjem njihove karakteristične apsorbancije/reflektancije spektra. Krivulje UV-Vis spektra svih uzoraka kartona s nanokompozitnim premazom osim PCL-ZnO (slika 4.18. a) su slične krivulji UV spektra čistog kartona.

Svi uzorci prikazuju smanjenje refleksije UV zračenja u širokom pojasu valnih duljina od 250 – 310 nm s najnižom vrijednošću na približno 260 nm. U vidljivom dijelu spektra nakon 380 nm refleksija postaje značajno viša i konstantna i krivulje se tek neznatno razlikuju među uzorcima. Uzorci s  $\text{ZnO}$  ukazuju na značajnu razliku u refleksiji i to u UV području zračenja gdje je primijećen vrlo široki minimum od 280 nm do 375 nm. Poznato je da  $\text{ZnO}$  ima najveću apsorbanciju u području od 328 nm do 362 nm što ukazuje na njegovo prisustvo i djelovanje u premazu te da s većim postotnim udjelom u premazu ima veći stupanj apsorbancije [74,144]. Rezultati ukazuju da je prisutnost nanočestica zanemarivo promijenila optička svojstva bijele podloge kartona s PCL nanokompozitnim premazom.



**Slika 4.18.** Krivulje UV-Vis refleksije za uzorke a) čisti karton, čisti PCL premaz i PCL premaz modificiran  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama b) čisti karton i kombinacija  $\text{SiO}_2$  nanočestica s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i sa  $\text{ZnO}$

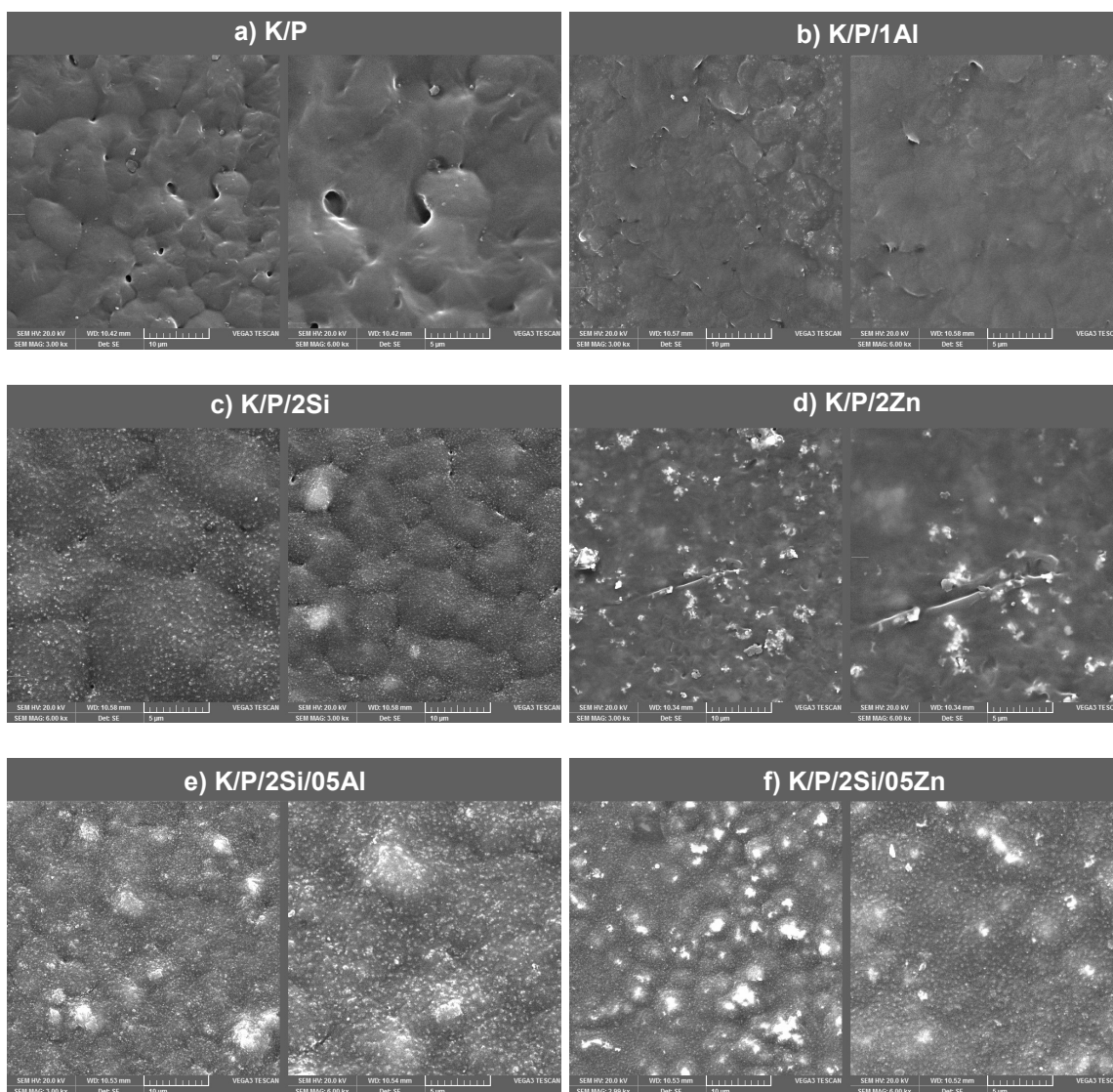
Neznatno smanjena refleksija UV-Vis spektra primijećena je kod uzorka kartona s čistim PCL premazom. Uzorci pripremljeni s nanočesticama u kombinaciji (K/P/2Si/05Al, K/P/2Si/05Zn) u PCL premazu pokazuju gotovo identičnu refleksiju spektra kao ostali uzorci, osim kod uzorka s 0,5%  $\text{ZnO}$  nanočestica koje smanjuju refleksiju u prethodnom navedenom području spektra

zračenja (od 328 nm do 362 nm). Veća odstupanja u području od 200 do 250 nm (uklonjeno s prikaza) i uski pojas u području 650 nm ukazuju na greške uređaja jer su prilikom svakog prosjeka od 10 ta područja znatno mijenjala mjerenje, dok su ostala zadržala svoje vrijednosti.

#### **4.3.4. Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije**

Dispergiranoš nanočestica u PCL premazima analizirana je primjenom SEM mikroskopa, a dobiveni mikrografi prikazani su na slici 4.19. Na mikrografima čistog PCL premaza (slika 4.19. a) primjećuje se poroznost premaza što je, pretpostavlja se, posljedica niske koncentracije polimerne otopine u kojoj se zadrži zrak u strukturi i čak samo otapalo zbog vrlo brzog sušenja. Tako se na mikrografovima može primijetiti da je disperzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočestica teško vidljiva čak i na vrlo velikom povećanju od 6000x (slika 4.19. b). Primijećena je vrlo homogena disperzija  $\text{SiO}_2$  nanočestica pri povećanju od 6000x, dok je kod manjeg povećanja (1000x) uočeno njihovo agregiranje vidljivo u obliku svijetlih krugova (slika 4.19. c), dok su  $\text{ZnO}$  nanočestice parcijalno agregirane (slika 4.19. d). Ova morfologija može se objasniti različitom interakcijom nanočestica s kartonom i PCL-om. Na primjer, vrlo dobra interakcija polarnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočestica s također polarnim PCL premazom uzrokuje vrlo dobro dispergiranje nanočestice u matrici tako da nisu vidljive kod navedenih povećanja. U drugom slučaju, slabije interakcije  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  nanočestica s PCL matricom uzrokuju njihovo agregiranje što je osobito vidljivo kod  $\text{ZnO}$  nanočestica. Postojanje interakcija između  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  nanočestica s kartonom i/ili PCL matricom vidljivo je budući da PCL premaz nije više porozan kao čisti PCL premaz. Analizirajući uzorke koji su pripremljeni s nanočesticama u kombinaciji ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ ) uočeno je značajno veće agregiranje zbog nemješljivosti samih nanočestica.

Veći udio agregiranih čestica primijećen je u uzorcima sa  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama veličine oko 5  $\mu\text{m}$ , dok su kod uzoraka sa  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  nakupine manje veličine, ujednačenije i gušće. Iz analize morfologije može se primijetiti da postoje dobre interakcije nanočestica s obje komponente što je vidljivo i preko poroznosti formiranog premaza. Na agregiranje  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  nanočestica također ukazuju dobiveni rezultati viskoznosti (tablica 4.2.). Prema tome, zbog pojave agregiranja može se zaključiti da nanočestice u PCL polimeru nisu dispergirane na nanorazini. Unatoč pojavi agregiranja dobiven je homogen premaz dijelom zbog niskog udjela nanočestica koji pridonosi unapređenju mehaničkih svojstava [145] kao i propusnosti vodene pare, što je vidljivo iz rezultata ispitivanih uzoraka.



**Slika 4.19.** SEM mikrografi uzoraka kartona premazanim a) PCL i modificiran b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{SiO}_2$ , d)  $\text{ZnO}$  te kombinacijom e)  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , f)  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

#### 4.3.5. Rezultati i rasprava propusnosti na vodenu paru

Barijerna svojstva polimera na vodenu paru mogu se unaprijediti korištenjem polimernih nanokompozita koji uključuju dvofazni sustav polimerne matrice i dispergiranih anorganskih nanočestica. Međutim, postoje ograničavajući faktori poput disperzije nanočestica u polimernoj matrici [17,18]. Rezultati brzine propusnosti na vodenu paru (WVTR) na ispitivanim PCL premazima prikazani su u tablici 4.6. Iz rezultata se može primijetiti da karton ima najveću propusnost vodene pare što je i očekivano s obzirom na visoku osjetljivost kartona na vlagu. Nanošenjem PCL premaza na karton (K/P, dvoslojni film) značajno je smanjena propusnost vodene pare (manja za 15%) dok uzorci pripremljeni s nanočesticama

uglavnom pokazuju daljnje smanjenje propusnosti. PCL premaz modificiran sa ZnO nanočesticama pokazuje najnižu propusnost na vodenu paru ukupnim smanjenjem od 44% u usporedbi s čistim kartonom.

**Tablica 4.6.** Brzina propusnosti na vodenu paru (WVTR) kartona i kartona premazanih PCL i PCL nanokompozitima

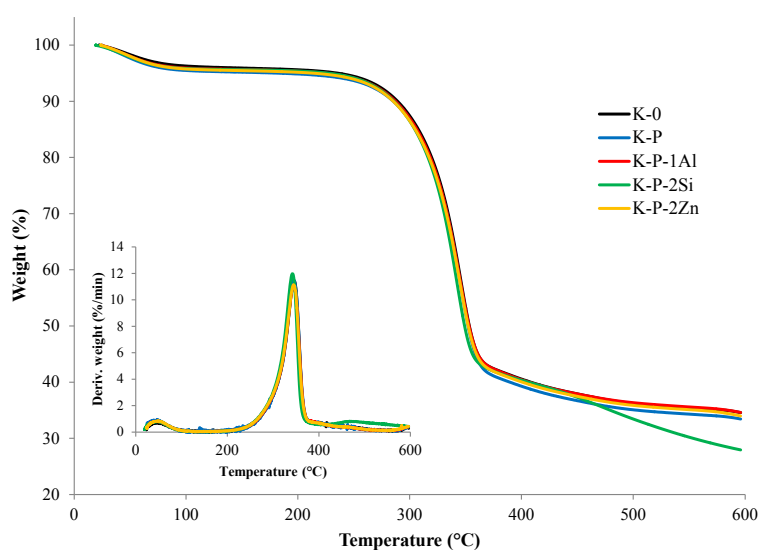
Uzorak	WVTR (g/m <sup>2</sup> dan)	Postotak (%)
K/O	626,73	100
K/P	533,18	85
K/P/1Al	537,42	86
K/P/2Si	506,13	81
K/P/2Zn	415,88	66
K/P/2Si/05Al	593,24	95
K/P/2Si/05Zn	512,89	82

Poznato je da se ZnO može opisati kao djelomično ionskim i djelomično kovalentnim karakterom [146] zbog čega je teško utvrditi adsorbira li se voda na ZnO kao molekula ili kao njezini disocirani dijelovi. Ustanovljeno je da se uglavnom adsorpcija vode odvija u disociranom obliku gdje se molekule vode adsorbiraju na ZnO za sve temperature u obliku OH<sup>-</sup> i H<sup>+</sup> radikala. Adsorpcija OH<sup>-</sup> radikala se odvija na Zn<sup>2+</sup> lokaciji površine ZnO, a nespareni elektroni OH<sup>-</sup> radikala povezuju se sa slobodnim elektronima vezanim na Zn<sup>2+</sup> mjesto i nastaju jake homopolarne veze [134,135]. U slučaju metalnih oksida dolazi do apsorpcije disociranih dijelova vode i to je više pravilo, nego iznimka. Tako prijelaz vodikova atoma na metalni oksid generira dvije OH skupine po molekuli vode. Tada je hidroksilirana površina vlažna što rezultira stvaranjem niskog kontaktnog kuta [147] i taj proces smanjuje permeabilnost vodene pare. PCL premaz s SiO<sub>2</sub> nanočesticama također je smanjio propusnost vodene pare i to za 19% jer SiO<sub>2</sub> nanočestice s disocijativnim mehanizmom adsorpcije vodene pare prvenstveno formiraju Si-OH veze, stvarajući tako sloj koji usporava proces propusnosti [148]. Kod uzorka K/P/2Si/05Zn gdje je prisutna kombinacija SiO<sub>2</sub> i ZnO nanočestica također je vidljiva znatno smanjena propusnost vodene pare. Nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> općenito su poznate kao tvari koje unapređuju barijerna svojstva materijala [149], a unatoč očekivanom smanjenju propusnosti vodene pare, uzorak pokazuje najmanje smanjenje propusnosti na vodenu paru (14%), kao i uzorak modificiran kombinacijom SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica koji pokazuje najniža barijerna svojstva na vodenu paru. Ovaj rezultat se može objasniti agregacijom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

nanočestica koja je uzrokovana hidrofobnošću  $\text{SiO}_2$  i hidrofilnošću  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kako je to utvrđeno karakterizacijom slobodne energije površine. Kada nanočestice formiraju velike fraktalne strukture veličine nekoliko tisuća mikrometara zbog pojave van der Waalsovih sila sklone su agregiranju. Prema tome, u takvim nanokompozitima se ne uspije iskoristiti potencijal koji pojedine nanočestice pružaju [150].

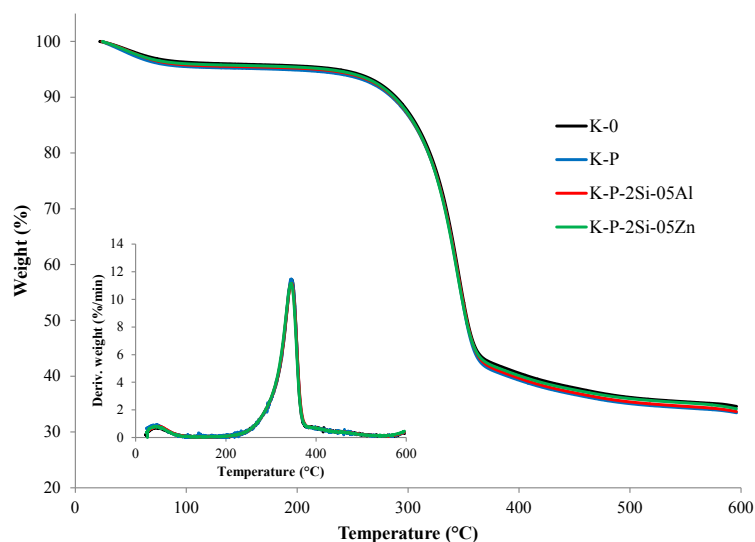
#### 4.3.6. Rezultati i rasprava termogravimetrijske analize

Toplinska stabilnost ambalažnih kartona s PCL premazom modificiranim različitim nanočesticama ocijenjena je termogravimetrijskom analizom, a rezultati su prikazani na slici 4.20. i 4.21. te u tablici 4.7. U tablici 4.7. vrijednosti predstavljaju temperaturu ( $T_{90}$ ) na kojoj gubitak mase uzorka iznosi 10%, temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ) te količinu ugljeniziranog ostatka pri temperaturi od 600 °C ( $r_{600}$ ). Iz rezultata je vidljivo da svi uzorci imaju skoro identične TG i DTG krivulje.



**Slika 4.20.** TGA i DTG krivulje čistog kartona, kartona s PCL premazom i kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama





**Slika 4.21.** TGA i DTG krivulje čistog kartona, kartona s PCL premazom i kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  nanočesticama

Razgradnja se odvija u jednom velikom koraku na temperaturi od oko 285 °C, a maksimalna brzina razgradnje je na oko 345 °C što se može pripisati razgradnji celuloze [151]. Manji korak gubitka mase na oko 50 °C može se pripisati vlazi prisutnoj u kartonu. Neznatno drugačije ponašanje primjećuje se kod uzoraka K/P/2Si koji ima dodatni gubitak mase nakon 400 °C te manju količinu ostatka na 600 °C. Dok svi ostali uzorci imaju 33 – 35% ugljeniziranog ostatka, uzorak K/P/2Si ima 27,9% (tablica 4.7.).

**Tablica 4.7.** Temperature početne razgradnje ( $T_{90}$ ), temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\max1}$  i  $T_{\max2}$ ), vrijednosti ugljeniziranog ostatka ( $r_{600^\circ\text{C}}$ ) za uzorke kartona i kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

Uzorak	$T_{90}$	$T_{\max1}$	$T_{\max2}$	$r_{600}$
	°C			%
K/0	289,1	53,6	345,1	34,6
K/P	285,4	47,0	344,7	33,4
K/P/1Al	287,3	45,5	344,1	34,6
K/P/2Si	285,9	43,3	342,1	27,9
K/P/2Zn	285,4	48,0	344,7	34,0
K/P/2Si/05Al	286,9	48,9	345,0	33,7
K/P/2Si/05Zn	287,5	44,4	344,5	34,1

Moguće objašnjenje je da PCL s prisutnim  $\text{SiO}_2$  ima blago katalitičko djelovanje na toplinsku razgradnju celuloze i uzrokuje povećanu stopu degradacije iznad 400 °C. Isti gubitak mase nije primijećen kada su u PCL- $\text{SiO}_2$  premaz dodane  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočestice (slika 4.17.). To

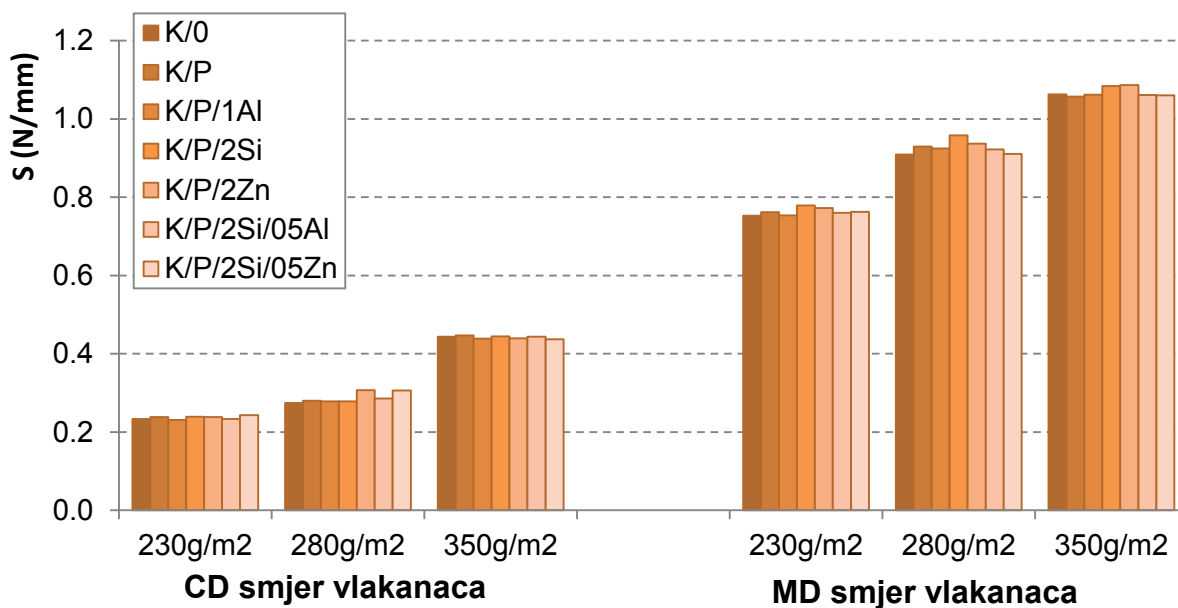
znači da je isti proces inhibiran dodavanjem drugih nanočestica. Općenito, može se zaključiti da vrsta i količina dodanih nanočestica imaju zanemariv utjecaj na toplinsku stabilnost kartona s PCL i PCL nanokompozitnim premazom budući da su prisutne u iznimno niskim koncentracijama u vrlo tankom PCL filmu, što je očekivano.

#### **4.3.7. Rezultati i rasprava mehaničkih svojstva ambalažnih kartona s premazom**

Mehanička svojstva kartona i kartona s PCL nanokompozitnim premazom (višeslojni materijal) iznimno su važna kod ambalažnih materijala zbog mogućnosti različitih naprezanja i njihovog razdvajanja. Poznato je da samostalni PCL nema veliku prekidnu čvrstoću (23MPa), ali ima ekstremno veliko prekidno produljenje (4700%) [152], što u kombinaciji s kartonom može uzrokovati njihovo razdvajanje. Iz tog razloga istražena su mehanička svojstva višeslojnog kompozitnog materijala (karton), a ispitan je u uzdužnom (MD) i poprečnom (CD) smjeru orijentacije celuloznih vlaknaca.

##### ***4.3.7.1. Rezultati i rasprava prekidne čvrstoće i produljenja***

Na slici 4.22. prikazani su rezultati prekidne čvrstoće kartona (S) koja pokazuje otpornost kartona na kidanje. Ispitivanja su provedena za kartone različite gramature ( $230 \text{ g/m}^2$ ,  $280 \text{ g/m}^2$  i  $350 \text{ g/m}^2$ ) s PCL premazom modificiranim nanočesticama  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pri čemu je čvrstoća kartona određena za oba smjera orijentacije celuloznih vlaknaca (CD i MD). Kao što je očekivano, čvrstoće određene za poprečni smjer orijentacije vlaknaca (CD) znatno su niže i nalaze se u rasponu od 0,23 N/mm do 0,45 N/mm za sve gramature kartona. Dobivene vrijednosti čvrstoća za uzdužni smjer orijentacije vlaknaca (MD) nalaze se u rasponu od 0,75 N/mm do 1,08 N/mm. Može se primijetiti da se prekidne čvrstoće i MD i CD povećavaju s porastom gramature kartona. Nadalje, vrijednosti čvrstoća kartona s PCL nanokompozitnim premazom neznatno se razlikuju od čvrstoće kartona bez premaza. Dakle, u PCL premazu prisutne nanočestice nisu narušile mehanička svojstva, naprotiv, neznatno su ih poboljšale. Očekivalo se da će se čvrstoća značajnije unaprijediti za naprezanja u poprečnom smjeru orijentacije celuloznih vlaknaca, ali dobiveni rezultati to nisu pokazali.



**Slika 4.22.** Prekidna čvrstoća s obzirom na smjer vlakana uzoraka kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama, različite gramature

**Tablica 4.8.** Statističke vrijednosti rezultata ispitivanja prekidnih sila kartona različite gramature obzirom na smjer vlakana i ispitivanih premaza

		CD smjer vlakana				MD smjer vlakana			
	Uzorak	St dev	F min (N)	F max (N)	CoV (%)	St dev	F min (N)	F max (N)	CoV (%)
230 g/m <sup>2</sup>	K/0	0,8	51,9	54,9	1,5	4,1	162,7	178,4	2,4
	K/P	1,5	51,0	56,9	2,7	4,2	167,7	182,4	2,4
	K/P/1Al	1,4	49,0	53,9	2,6	3,7	165,8	180,5	2,2
	K/P/2Si	0,8	53,0	54,9	1,6	3,2	165,7	176,5	1,9
	K/P/2Zn	0,7	53,0	54,9	1,2	3,4	168,7	179,5	1,9
	K/P/2Si/05Al	1,4	51,0	54,9	2,6	3,8	163,8	177,5	2,2
	K/P/2Si/05Zn	1,5	51,0	56,9	2,7	4,2	167,7	182,4	2,4
280 g/m <sup>2</sup>	K/0	2,0	57,8	64,7	3,2	4,5	198,1	211,8	2,2
	K/P	0,9	61,6	66,6	1,3	3,8	201,0	213,8	1,8
	K/P/1Al	0,5	61,8	63,7	0,8	4,4	201,0	213,8	2,1
	K/P/2Si	3,0	58,8	66,7	4,8	3,6	208,9	219,7	1,7
	K/P/2Zn	1,5	66,7	70,6	2,1	3,6	200,1	211,8	1,8
	K/P/2Si/05Al	1,3	61,8	66,7	2,0	4,0	202,0	214,8	1,9
	K/P/2Si/05Zn	0,9	68,6	71,6	1,3	3,8	201,0	213,8	1,8
350 g/m <sup>2</sup>	K/0	1,4	98,0	102,9	1,4	6,8	226,3	249,9	2,7
	K/P	0,7	100,0	102,0	0,7	4,8	233,2	249,4	2,0
	K/P/1Al	1,1	96,1	100,0	1,1	8,2	218,7	253,0	3,4
	K/P/2Si	1,5	98,1	103,0	1,5	6,7	227,5	257,9	2,7
	K/P/2Zn	1,0	97,1	100,0	1,0	4,4	237,3	251,1	1,8
	K/P/2Si/05Al	1,1	98,1	101,0	1,1	4,8	228,3	244,0	1,9
	K/P/2Si/05Zn	0,7	100,0	102,0	0,7	4,8	233,2	249,4	2,0

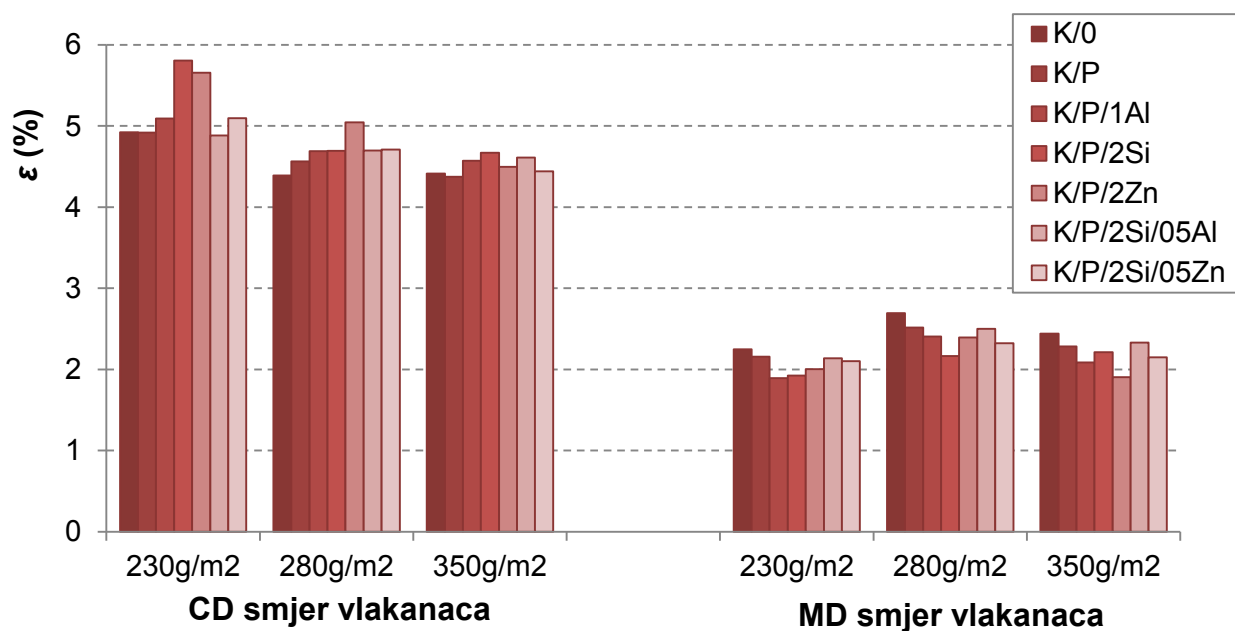
Neznatno poboljšanje pri MD smjeru vlaknaca vidljivo je kod uzoraka PCL sa  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama. Iz rezultata se može zaključiti da ispitivani uzorci nemaju značajnijih odstupanja u usporedbi s rezultatima čistih kartona. U tablici 4.8. su prikazane statističke vrijednosti rezultata ispitivanja prekidnih sila kartona različite gramature obzirom na smjer vlaknaca i ispitivanih premaza.

Prekidni indeks predstavlja karakterizaciju čvrstoće kidanja kartona, a izračunava se iz odnosa prekidne čvrstoće i gramature kartona. Rezultati indeksa čvrstoće za ispitivane uzorke su prikazani u tablici 4.9. Iz dobivenih rezultata za CD smjer vlaknaca vidljivo je da se sve vrijednosti nalaze u rasponu od 14,7  $\text{N}\cdot\text{g}/\text{m}$  do 19,2  $\text{N}\cdot\text{g}/\text{m}$  te 45,3  $\text{N}\cdot\text{g}/\text{m}$  do 51,3  $\text{N}\cdot\text{g}/\text{m}$  za MD smjer vlaknaca. Kartoni gramature 230  $\text{g}/\text{m}^2$  i 280  $\text{g}/\text{m}^2$  pokazuju značajno niže vrijednosti indeksa čvrstoće za CD smjer vlaknaca u usporedbi s kartonima gramature 350  $\text{g}/\text{m}^2$ . Istovremeno, vrijednosti indeksa čvrstoće za MD smjer vlaknaca gramature kartona 350  $\text{g}/\text{m}^2$  su niže od onih za manje gramature kartona. Iz tih rezultata može se zaključiti da kartoni gramature 350  $\text{g}/\text{m}^2$  imaju veći stupanj isprepletenosti vlaknaca u oba smjera, što rezultira većim brojem vlaknaca usmjerenom poprečno u smjeru koji bi trebao sadržavati dominantno uzdužna vlaknaca.

**Tablica 4.9.** Prekidni indeks kartona različite gramature u odnosu na smjer vlaknaca

	Prekidni indeks $I_{\text{CD}}$ ( $\text{N}\cdot\text{g}/\text{m}$ )			Prekidni indeks $I_{\text{MD}}$ ( $\text{N}\cdot\text{g}/\text{m}$ )		
	230 $\text{g}/\text{m}^2$	280 $\text{g}/\text{m}^2$	350 $\text{g}/\text{m}^2$	230 $\text{g}/\text{m}^2$	280 $\text{g}/\text{m}^2$	350 $\text{g}/\text{m}^2$
<b>K/0</b>	15,2	14,7	19,0	49,1	48,7	45,5
<b>K/P</b>	15,6	15,0	19,2	49,7	49,8	45,3
<b>K/P/1Al</b>	15,1	14,9	18,8	49,2	49,6	45,5
<b>K/P/2Si</b>	15,6	14,9	19,0	50,8	51,3	46,5
<b>K/P/2Zn</b>	15,5	16,4	18,8	50,4	49,1	46,6
<b>K/P/2Si/05Al</b>	15,2	15,3	19,0	49,6	49,4	45,5
<b>K/P/2Si/05Zn</b>	15,9	16,4	18,7	49,7	48,8	45,4

Prilikom određivanja čvrstoće materijala određuje se i njegovo produljenje s naprezanjem, a koje se sastoji od elastične i plastične deformacije (produljenja) materijala. Suma elastičnog i plastičnog produljenja u točki u kojoj dolazi do kidanja materijala naziva se prekidno produljenje ( $\epsilon$ ) koje je prikazano na slici 4.23. Uzorci kartona s PCL nanokompozitnim premazom pokazuju značajno veći postotak produljenja s obzirom na poprečni smjer orijentacije vlaknaca, od 4,3% do 5,8%, dok isti uzorci čija su vlaknaca uzdužno orijentirana daju znatno manje produljenje od 1,8% do 2,8%.



**Slika 4.23.** Prekidno produljenje s obzirom na smjer vlaknaca uzoraka kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama, različite gramature

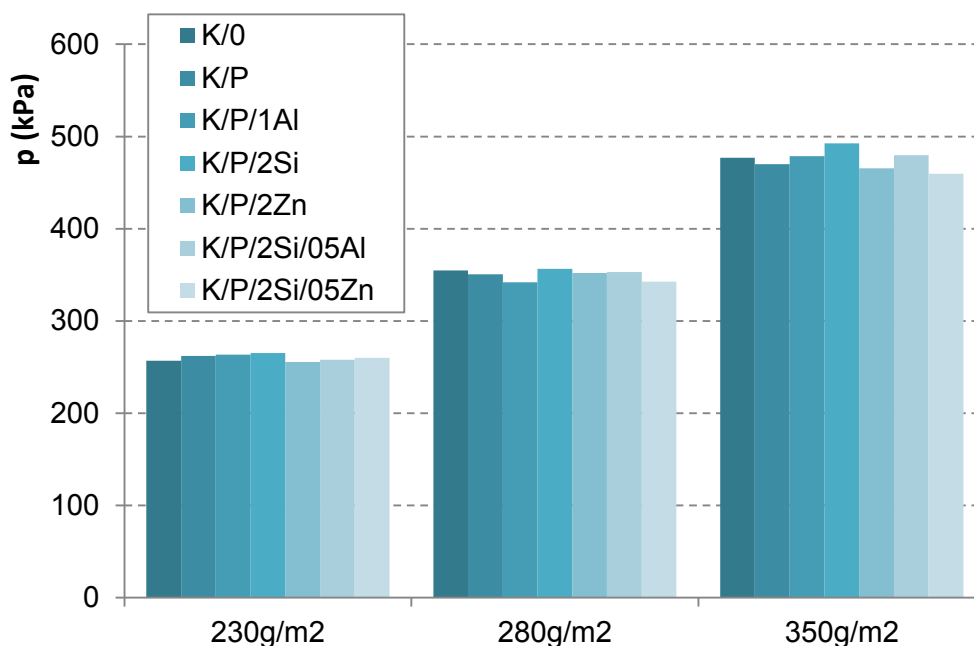
**Tablica 4.10.** Statističke vrijednosti prekidnog produljenja kartona različite gramature obzirom na smjer vlaknaca

	Uzorak	CD smjer vlaknaca				MD smjer vlaknaca			
		St dev	ε min (%)	ε max (%)	CoV (%)	St dev	ε min (%)	ε max (%)	CoV (%)
230 g/m <sup>2</sup>	K/0	0,8	4,2	5,8	8,8	0,4	1,7	2,5	9,0
	K/P	1,2	3,9	5,8	13,0	0,2	1,9	2,3	5,7
	K/P/1Al	0,9	4,2	5,6	9,9	0,3	1,7	2,2	8,4
	K/P/2Si	0,9	5,2	6,7	8,6	0,5	1,7	2,5	13,6
	K/P/2Zn	0,5	5,3	6,1	4,5	0,3	1,7	2,2	8,7
	K/P/2Si/05Al	1,2	4,1	5,8	13,6	0,2	1,9	2,3	4,7
	K/P/2Si/05Zn	1,2	3,8	5,6	13,0	0,2	1,9	2,3	5,7
280 g/m <sup>2</sup>	K/0	0,6	3,9	4,9	7,5	0,2	2,5	2,8	3,9
	K/P	0,8	3,9	5,3	9,4	0,4	2,2	2,8	8,4
	K/P/1Al	0,8	4,1	5,3	8,9	0,3	2,1	2,5	6,7
	K/P/2Si	0,6	3,4	4,7	7,4	0,2	1,8	2,2	4,8
	K/P/2Zn	0,8	4,2	5,6	8,6	0,3	2,2	2,8	6,8
	K/P/2Si/05Al	0,7	4,2	5,6	8,6	0,4	2,2	2,8	9,1
	K/P/2Si/05Zn	0,8	3,9	5,3	9,4	0,4	2,2	2,8	8,4
350 g/m <sup>2</sup>	K/0	0,7	3,9	5,6	9,1	0,2	2,2	2,7	5,5
	K/P	0,5	4,2	5,0	6,2	0,2	2,1	2,7	5,5
	K/P/1Al	0,5	3,9	5,0	6,2	0,5	1,7	2,5	14,9
	K/P/2Si	0,5	4,2	5,0	6,5	0,4	1,8	2,7	9,3
	K/P/2Zn	0,4	3,8	4,4	4,9	0,6	1,7	2,5	16,2
	K/P/2Si/05Al	0,6	4,2	5,0	6,9	0,2	2,2	2,5	4,6
	K/P/2Si/05Zn	0,5	4,2	5,0	6,2	0,2	2,1	2,7	5,5

Poboljšanje elastično/plastičnih svojstva kartona s premazom primijećeno je kod uzoraka CD smjera vlakana, a smanjeno kod MD smjera vlakana. Iz rezultata uzoraka kartona s premazom MD smjera vlakana vidljivo je da bolja elastično/plastična svojstva imaju kartoni manje gramature. Također je vidljivo da je utjecaj premaza ujednačen kod uzoraka MD smjera vlakana neovisno o gramaturi, za razliku od CD smjera vlakana. Smanjenje vrijednosti prekidnog produljenja uzoraka u usporedbi s čistim kartonom je poprilično ujednačeno kod svih ispitivanih gramatura MD smjera vlakana. Izraženo povećanje prekidnog produljenja je vidljivo kod uzoraka kartona premazanim PCL-SiO<sub>2</sub> premazom. Povećanje je najveće (+1%) kod najmanje gramature (230 g/m<sup>2</sup>) za CD smjer vlakana. Postotci prekidnog produljenja uzoraka CD smjera su manji što je gramatura veća, kao i međusobna razlika između uzoraka. Pri tom se može zaključiti da dodavanje PCL-SiO<sub>2</sub> i PCL-ZnO premaza kod manjih gramatura kartona pozitivno utječe na prekidno produljenje materijala. U tablici 4.10. su prikazane statističke vrijednosti prekidnog produljenja kartona različite gramature obzirom na smjer vlakana.

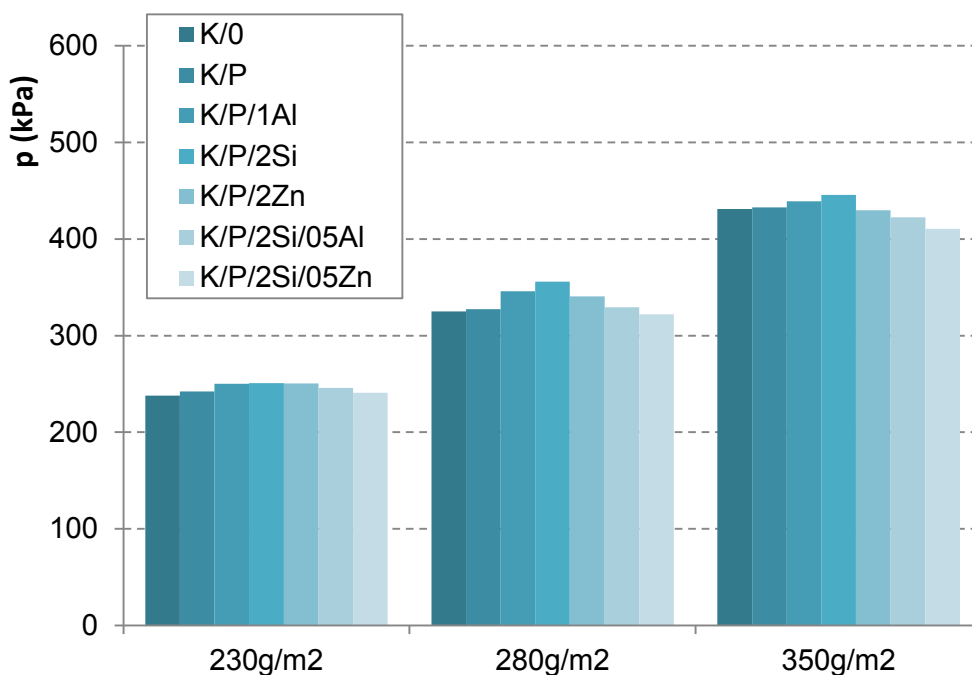
#### ***4.3.7.2. Rezultati i rasprava otpornosti kartona na pucanje***

Ispitivanje otpornosti na pucanje provedeno je s dva smjera djelovanja sile na uzorke. Rezultati otpornosti na pucanje strane kartona bez premaza (istisne otpornosti pucanju) (slika 4.24.) prikazuju djelovanje sile na stražnju stranu kartona, obrnuto od premazane strane kartona. Na taj način simulira se otpornost kartona na djelovanje sile koju bi prouzrokovao proizvod s unutrašnje strane ambalaže prema van. Utisna otpornost na pucanje simulira obrnuto djelovanje sile tj. otpornost ambalaže na djelovanje vanjske sile. Rezultati otpornosti na pucanje strane kartona sa premazom (utisna otpornost pucanju) su prikazani na slici 4.25.



**Slika 4.24.** Otpornost na pucanje strane kartona bez premaza za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama, različite gramature (istisna otpornost)

Iz rezultata utisne i istisne otpornosti na pucanje može se primijetiti da vrijednosti proporcijalno rastu sa povećanjem gramature. Također je važno primijetiti da je ukupna otpornost na pucanje veća kada je djelovanje sile obrnuto od strane kartona na kojoj se nalazi otisak i premaz. Ova činjenica ukazuje na postojanje veće čvrstoće materijala na tiskovnoj strani materijala. Najčešće gornji sloj sadrži nova ili selektirano reciklirana celulozna vlakanca koja imaju bolja optička i mehanička svojstva od drugih slojeva. Ovaj postupak omogućuje svjetliji završni sloj kartona. Promjena otpornosti na pucanje uzoraka s različitim premazima naglašenija je kod kartona veće gramature. Ovo upućuje na to da premaz samostalno ne mijenja mehanička svojstva, već se promjena svojstava bazira na sinergijskom djelovanju. Povećanje istisne i utisne otpornosti na pucanje je najizraženije kod uzoraka s PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnim premazom. Kod rezultata istisne otpornosti na pucanje ostali uzorci variraju ovisno o gramaturi. Za razliku od istisne otpornosti na pucanje, rezultati utisne otpornosti ukazuju na ujednačeni trend. Tako uzorci s kombiniranim nanočesticama (K/P/2Si/05Al, K/P/2Si/05Zn) i čistim PCL-om (K/P) postižu iste ili manje vrijednosti od čistog kartona (K/0), dok uzorci PCL premaza s jednim vrstama nanočestica (K/P/1Al, K/P/2Si, K/P/2Zn) prikazuju veću otpornost na utisni tlak. U tablici 4.11. su prikazane statističke vrijednosti rezultata mjerenja otpornosti na pucanje kartona različite gramature.



**Slika 4.25.** Otpornost na pucanje strane kartona s premazom za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama, različite gramature (utisna otpornost)

**Tablica 4.11.** Statističke vrijednosti mjerenja otpornosti na pucanje kartona različite gramature

		strana kartona sa premazom				strana kartona bez premaza			
	Uzorak	St dev	max (kPa)	min (kPa)	CoV (%)	St dev	max (kPa)	min (kPa)	CoV (%)
230 g/m <sup>2</sup>	K/0	12,2	260	220	5,1	11,7	272	237	4,5
	K/P	8,8	255	229	3,6	8,7	275	240	3,3
	K/P/1Al	8,6	267	236	3,4	10,9	285	253	4,2
	K/P/2Si	17,1	252	205	6,8	13,4	373	332	5,0
	K/P/2Zn	11,0	268	229	4,4	14,9	288	239	5,8
	K/P/2Si/05Al	10,9	265	228	4,4	10,3	278	245	4,0
	K/P/2Si/05Zn	9,4	256	229	3,9	11,7	283	237	4,5
280 g/m <sup>2</sup>	K/0	11,3	343	310	3,5	16,9	371	318	4,8
	K/P	13,7	351	302	4,2	13,5	366	321	3,9
	K/P/1Al	15,2	370	312	4,4	15,9	365	319	4,7
	K/P/2Si	15,7	390	328	4,4	15,9	390	328	4,5
	K/P/2Zn	14,3	359	319	4,2	12,4	367	333	3,5
	K/P/2Si/05Al	12,8	347	310	3,9	16,6	383	323	4,7
	K/P/2Si/05Zn	16,4	347	285	5,1	13,7	360	318	4,0
350 g/m <sup>2</sup>	K/0	22,8	468	391	5,3	31,6	538	437	6,6
	K/P	19,1	460	403	4,4	24,1	516	431	5,1
	K/P/1Al	25,5	464	393	5,7	34,3	552	429	7,2
	K/P/2Si	23,2	478	403	5,3	33,5	534	431	6,8
	K/P/2Zn	17,4	462	395	4,2	25,0	509	436	5,4
	K/P/2Si/05Al	25,0	456	375	5,8	34,2	528	409	7,1
	K/P/2Si/05Zn	17,7	453	395	4,3	28,2	508	416	6,1



Indeks pucanja kartona također opisuje njegovu čvrstoću, a izračunava se iz odnosa otpornosti pucanja na tlačno naprezanje i gramature kartona. Rezultati indeksa pucanja za ispitivane uzorke su prikazani u tablici 4.12. Za razliku od indeksa čvrstoće, iz rezultata je vidljivo da indeks pucanja raste s porastom gramature kartona za istisni indeks pucanja za sve uzorke kartona s PCL nanokompozitnim premazom. Rasipanje vrijednosti indeksa pucanja vidljivo je za uzorke s PCL premazom s kombinacijom nanočestica  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ , a za uzorak K/P/2Si uočene su najviše vrijednosti za sve gramature i smjerove ispitivanja pucanja. Za karton gramature  $280 \text{ g/m}^2$  indeks pucanja jednak je kod istisne i utisne sile koje su ujedno i najviše vrijednosti u usporedbi s ostalim uzorcima za tu gramaturu kartona. Vrijednosti utisnog indeksa pucanja općenito su nešto niže za sve ispitivane uzorke, za sve gramature.

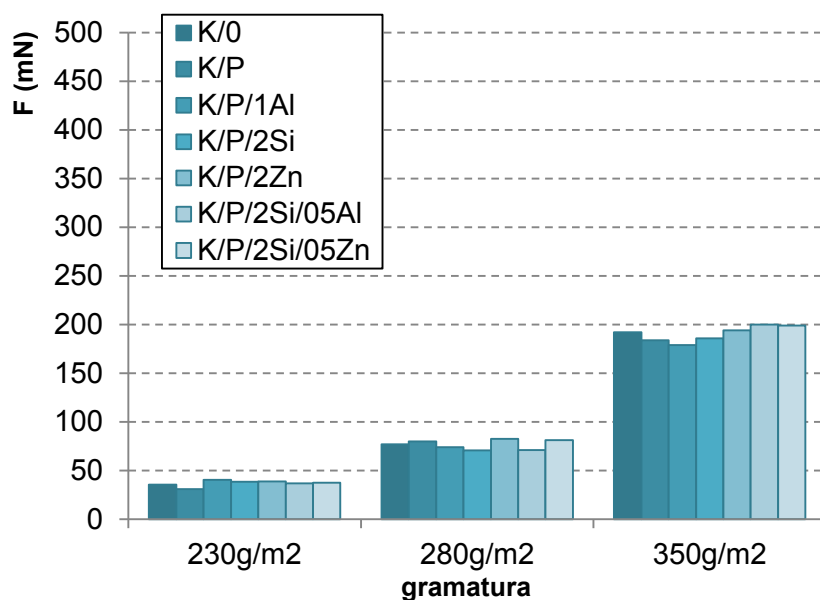
**Tablica 4.12.** Indeks pucanja različitih uzoraka kartona obzirom na smjer pritiska

	Istisni indeks pucanja $x_i(\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g})$			Utisni indeks pucanja $x_u(\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g})$		
	230 $\text{g/m}^2$	280 $\text{g/m}^2$	350 $\text{g/m}^2$	230 $\text{g/m}^2$	280 $\text{g/m}^2$	350 $\text{g/m}^2$
<b>K/0</b>	1,12	1,24	1,36	1,03	1,16	1,23
<b>K/P</b>	1,14	1,24	1,34	1,05	1,17	1,24
<b>K/P/1Al</b>	1,14	1,22	1,37	1,09	1,24	1,25
<b>K/P/2Si</b>	1,15	1,27	1,41	1,09	1,27	1,27
<b>K/P/2Zn</b>	1,11	1,26	1,36	1,09	1,22	1,23
<b>K/P/2Si/05Al</b>	1,12	1,26	1,37	1,07	1,18	1,21
<b>K/P/2Si/05Zn</b>	1,13	1,22	1,31	1,05	1,15	1,17

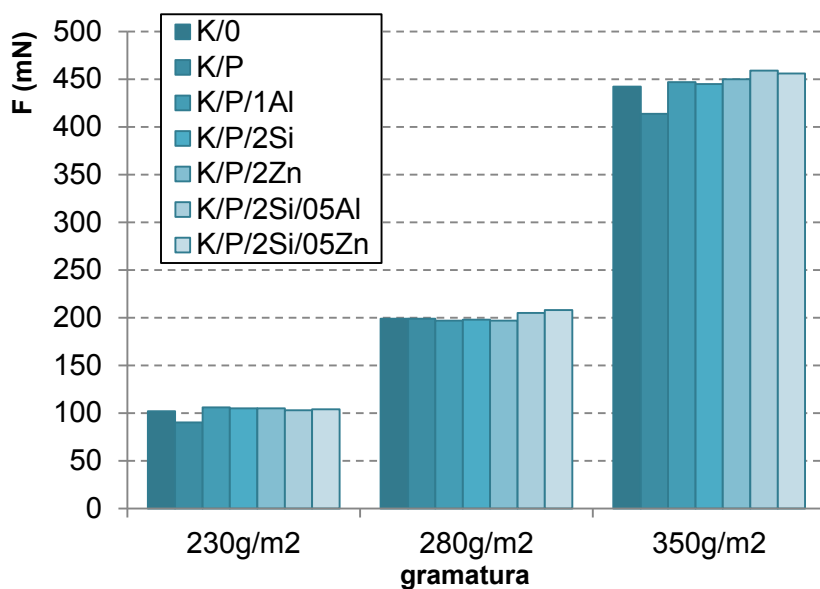
#### 4.3.7.3. Rezultati i rasprava otpornosti prema savijanju

Vrijednosti sila kod kojih je došlo do pucanja, tj. vrijednosti otpornosti na savijanje uzoraka kartona i kartona s PCL nanokompozitnim premazom prikazane su s obzirom na poprečni smjer vlaknaca (CD) na slici 4.26. i s obzirom na uzdužni smjer vlaknaca (MD) na slici 4.27. Kao što je očekivano, uzorci s CD smjerom vlaknaca imaju znatno niže vrijednosti otpornosti na savijanje od uzoraka s MD smjerom. Porast otpornosti na savijanje raste s povećanjem gramature što znači da krutost raste eksponencijalno, prema kvadratnoj funkciji. Tako se može vidjeti da se vrijednosti otpornosti na savijanje za uzorke kartona gramature  $230 \text{ g/m}^2$  kreću od 30 do 40 N, za uzorke kartona gramature  $280 \text{ g/m}^2$  od 70 do 80 N, a za uzorke kartona gramature  $350 \text{ g/m}^2$  od 175 do 20N. Nadalje, usporedbom rezultata različitih uzoraka može se primijetiti da nanošenje premaza na kartonske uzorke nema značajan utjecaj na povećanje ili smanjenje krutosti, osim kod kartona gramature  $350 \text{ g/m}^2$ . U toj seriji uzoraka

najznačajnije je smanjenje krutosti kod uzoraka kartona s čistim PCL premazom pri MD smjeru orijentacije vlaknaca (trend je vidljiv i kod uzoraka manje gramature) te povećanje krutosti (za oba smjera vlaknaca) kod uzoraka s PCL-SiO<sub>2</sub> premazima s dodatkom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZnO nanočestica.



**Slika 4.26.** Otpornost na savijanje uzoraka kartona CD smjera vlaknaca različite gramature



**Slika 4.27.** Otpornost na savijanje uzoraka kartona MD smjera vlaknaca različite gramature

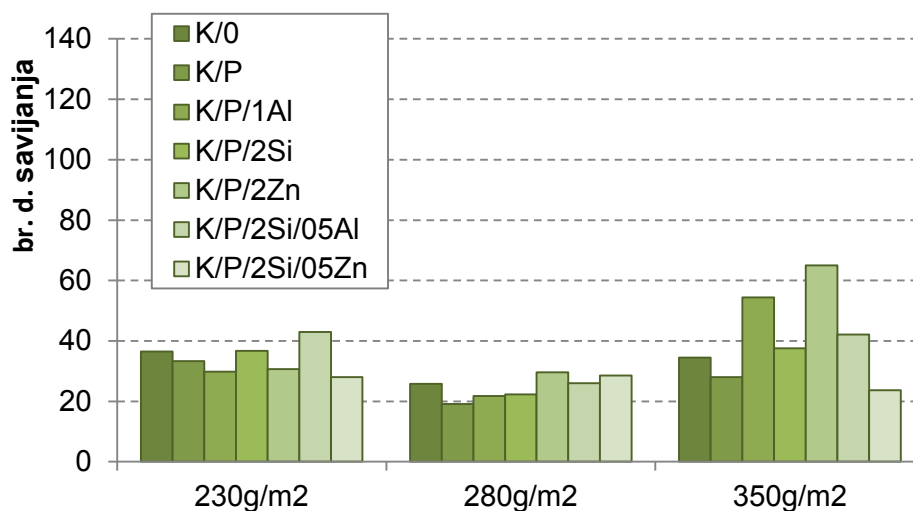
**Tablica 4.13.** Statističke vrijednosti otpornosti na savijanje kartona različite gramature obzirom na smjer vlakana

	Uzorak	CD smjer vlakana				MD smjer vlakana			
		st dev	F max (mN)	F min (mN)	CoV (%)	st dev	F max (mN)	F min (mN)	CoV (%)
230 g/m <sup>2</sup>	K/0	1,7	37	31,8	4,8	3,3	107	97,3	3,2
	K/P	2,1	33,7	28,1	6,8	2,1	93,9	86,5	2,3
	K/P/1Al	1,3	43	38,2	3,2	3,2	110	99,1	3,0
	K/P/2Si	1,5	40,8	36,7	3,9	3,9	111	97,9	3,7
	K/P/2Zn	2,6	42,6	34,8	6,7	2,9	110	98,8	2,8
	K/P/2Si/05Al	2	40,4	34,4	5,4	4,1	111	97,6	4,0
	K/P/2Si/05Zn	1,7	39,7	33,6	4,5	2	109	102	1,9
280 g/m <sup>2</sup>	K/0	3	81,7	69,8	3,9	6	208	191	3,0
	K/P	5	87,2	70,9	6,3	8	202	180	4,2
	K/P/1Al	6,8	83,5	65,3	9,2	9	213	180	4,6
	K/P/2Si	6,5	80,9	57,1	9,2	8	207	179	4,0
	K/P/2Zn	4,9	88,8	72	6,2	7	205	181	3,6
	K/P/2Si/05Al	5,5	80,2	64,2	7,7	7	215	190	3,4
	K/P/2Si/05Zn	2,3	85,7	76,8	2,8	8	218	191	3,8
350 g/m <sup>2</sup>	K/0	5	200	184	2,6	14	464	423	3,2
	K/P	5	195	177	2,7	16	434	388	3,9
	K/P/1Al	8	213	189	4,5	15	467	419	3,4
	K/P/2Si	8	197	175	4,3	16	474	426	3,6
	K/P/2Zn	6	203	185	3,1	16	468	416	3,6
	K/P/2Si/05Al	4	205	195	2,0	8	471	444	1,7
	K/P/2Si/05Zn	7	207	187	3,5	12	473	437	2,6

Metoda ispitivanja krutosti odnosno otpornosti na savijanje određuje silu potrebnu da se karton savije za definirani određeni kut. Na otpornost na savijanje značajan utjecaj ima dužina, gipkost i čvrstoća vlakana u odnosu na silu vezivanja među vlakancima [153]. Ovom metodom se daje uvid u plastičnu deformaciju ispitivanih uzoraka tj. određivanje krutosti kartona s obzirom na vrstu PCL nanokompozitnih premaza. Nedostatak ovakve vrste ispitivanja je to što na rezultate značajno utječe nesimetrična raspodijeljenost vlačnih i tlačnih sila kartona te različitost svojstava stranica arka (dvostranost). Iz tog razloga mjerenja su provedena s obzirom na oba smjera orijentacije celuloznih vlakana te je korišten jednaki broj mjerenja primjenjujući silu s prednje i stražnje strane kartona. U tablici 4.13. su prikazane statističke vrijednosti rezultata ispitivanja otpornosti na savijanje kartona različite gramature obzirom na smjer vlakana.

#### 4.3.7.4. Rezultati i rasprava otpornosti kartona na obostrano savijanje

Na slici 4.28. prikazani su rezultati mjerenja dvostranih savijanja uzoraka kartona i kartona s PCL nanokompozitnim premazom različite gramature kartona s obzirom na CD smjer orijentacije vlaknaca.

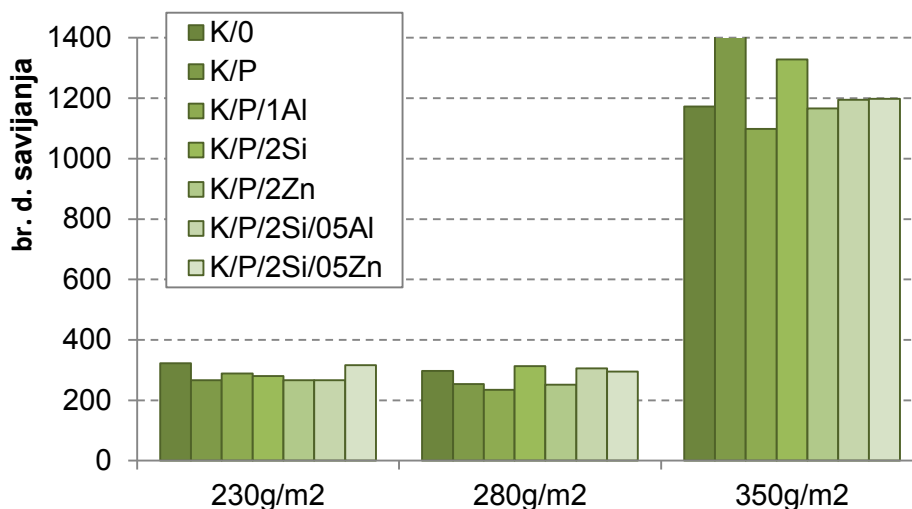


**Slika 4.28.** Broj dvostrukih savijanja s obzirom na CD smjer vlaknaca za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama, različite gramature

Iz rezultata je vidljivo da ne postoji trend promjene mehaničkih svojstava u usporedbi uzoraka kartona s različitim gramaturama. Kod gramatura  $230 \text{ g/m}^2$  i  $280 \text{ g/m}^2$  broj obostranih savijanja je uglavnom manji od referentnog uzorka (čisti karton). Kod veće gramature ( $350 \text{ g/m}^2$ ) su vidljiva neka poboljšanja kod uzoraka K/P/1Al i K/P/2Zn. Isto tako, mora se napomenuti da su tijekom mjerenja primijećena veća rasipanja rezultata (velike standardne devijacije).

Na slici 4.29. prikazani su rezultati broja obostranih savijanja uzoraka za različite gramature kartona MD smjera vlaknaca. Kod rezultata MD i CD smjera vlaknaca vidljivo je da je broj obostranih savijanja nešto manji za veću gramaturu od  $280 \text{ g/m}^2$  u odnosu na  $230 \text{ g/m}^2$ . Pretpostavlja se da kod uzorka kartona gramature  $280 \text{ g/m}^2$  odnos sile unutar i između celuloznih vlaknaca i debljine kartona uzrokuje smanjenu otpornost na obostrano savijanje jer dovodi do ranijeg pucanja. Isto svojstvo nije uočeno kod kartona veće gramature ( $350 \text{ g/m}^2$ ). Znatno porast broja obostranih savijanja je vidljiv kod kartona gramature  $350 \text{ g/m}^2$ . Najveće odstupanje se pojavljuje kod K/P i kod K/P/2Si uzoraka, dok su ostali rezultati slični referentnoj vrijednosti. Veliki utjecaj na rezultate ima dužina vlaknaca odnosno veći udio recikliranih vlaknaca u kartonu pa se u rezultatima može očekivati veće odstupanje između istovrsnih uzoraka. Rezultati MD smjera vlaknaca su važniji jer je prilikom oblikovanja

ambalaža s pregibom klapne kojom se ambalaža otvara i zatvara najčešće u položaju kao i kod ispitivanja. U tablici 4.14. prikazane su statističke vrijednosti mjerenja broja dvostrukih savijanja kartona različite gramature obzirom na smjer vlaknaca.



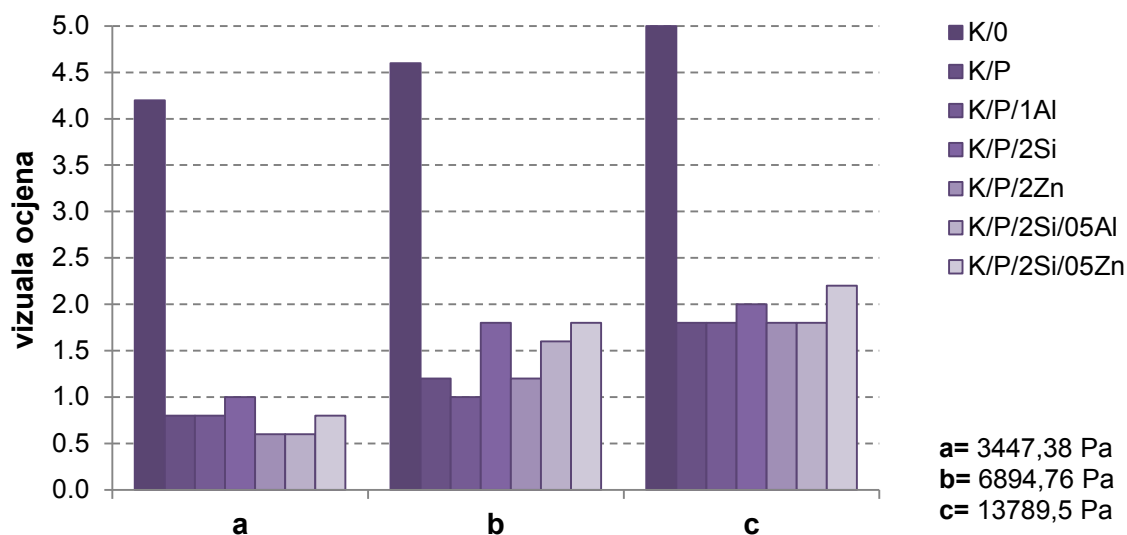
**Slika 4.29.** Broj dvostrukih savijanja s obzirom na MD smjer vlaknaca za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama, različite gramature

**Tablica 4.14..** Statističke vrijednosti mjerenja broja dvostrukih savijanja kartona različite gramature obzirom na smjer vlaknaca

		CD smjer vlaknaca				MD smjer vlaknaca			
	Uzorak	St dev	min	max	CoV (%)	St dev	min	max	CoV (%)
230 g/m <sup>2</sup>	K/0	10,6	22	57	344	56,9	217	395	567
	K/P	4,8	26	40	696	43,1	210	322	618
	K/P/1Al	5,8	22	39	516	59,2	191	362	488
	K/P/2Si	8,4	28	55	439	57,3	218	382	489
	K/P/2Zn	8,8	19	48	348	45,4	226	354	587
	K/P/2Si/05Al	14,5	23	69	297	48,8	199	334	547
	K/P/2Si/05Zn	4,7	20	36	594	77,2	214	480	409
280 g/m <sup>2</sup>	K/0	9,5	12	39	272	85,7	200	451	347
	K/P	6,5	10	30	295	99,4	122	403	255
	K/P/1Al	8,7	9	36	252	154,9	78	570	151
	K/P/2Si	6,4	14	32	348	79,3	232	434	395
	K/P/2Zn	6,7	20	46	443	127	128	554	198
	K/P/2Si/05Al	11	2	40	237	109,6	106	461	279
	K/P/2Si/05Zn	11,2	16	58	254	133,3	199	638	221
350 g/m <sup>2</sup>	K/0	16,3	9	64	212	138	1011	1445	850
	K/P	17,9	16	85	156	282,6	1110	1993	515
	K/P/1Al	21,4	25	92	254	264,5	770	1564	415
	K/P/2Si	20,3	15	83	185	163,8	1088	1491	811
	K/P/2Zn	24,3	33	102	268	286,7	807	1684	407
	K/P/2Si/05Al	17,1	17	73	246	232,6	811	1437	514
	K/P/2Si/05Zn	11,3	12	46	209	293,6	630	1628	408

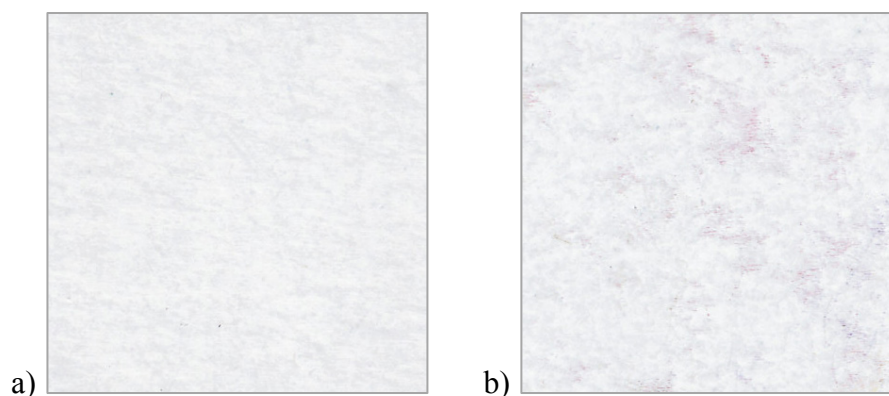
#### 4.3.7.5. Rezultati i rasprava otpornosti otiska na otiranje

Ovim ispitivanjem dao se uvid u promjene otiranja otiska kao posljedice habanja za ispitivane uzorke kartona i kartona s PCL nanokompozitnim premazanima. Na slici 4.30. prikazani su rezultati vizualne procjene otiranja boje za ispitivane uzorke u odnosu na referentnu podlogu kartona. Uzorci su ispitivani pod tri različita opterećenja ( $a=3447,38$  Pa,  $b=6894,76$  Pa i  $c=13789,5$  Pa) prilikom 10 rotacija. Povećanjem opterećenja vidljivo je povećanje u stupnju otiranja, ali ne onoliko koliko bi se očekivalo obzirom da je opterećenje trostruko povećano. Uzorak bez premaza ima očekivano najveći stupanj otiranja boje. Uzorci s premazom imaju znatno manji stupanj otiranja jer da bi otiranje nastupilo prvo se mora mehanički potrošiti premaz. Kod najvećeg i najmanjeg opterećenja vidi se jednoliko otiranje otiska za sve ispitivane uzorke, dok je za opterećenje od  $6894,74$  Pa vidljivo rasipanje s obzirom na vrstu nanočestica.



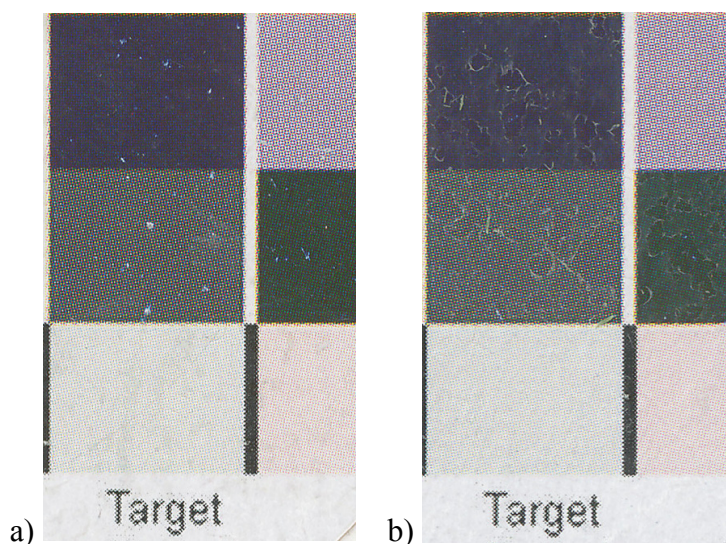
**Slika 4.30.** Vizualna ocjena stupnja otiranja u odnosu na referentnu podlogu za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama

Uzorci sa  $\text{SiO}_2$  nanočesticama pri ovom opterećenju pokazuju veći stupanj otiranja u odnosu na čisti PCL i uzorke s  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Primjer otiranja u odnosu na referentni uzorak kartona prikazan je na slici 4.31.



**Slika 4.31.** Primjer otiranja boje u odnosu na referentnu podlogu; a) čista podloga b) podloga nakon otiranja

U ovom slučaju osim analize podloge bilo je važno istražiti površinu uzorka nakon ispitivanja da bi se stekao uvid u posljedice mehaničkog otiranja ispitivanih uzorka kartona s premazom. Karton bez premaza je vizualno prihvatljiviji s pojavama oštećenja samo na poljima boja, dok ostali premazi imaju vidljive tragove mjestimičnih skidanja premaza koja su prouzrokovana mehaničkim silama. Među uzorcima s premazom najbolja vizualna svojstva uzorka i stupnja otiranja zadržao je uzorak K/P/2Si.



**Slika 4.32.** Primjer oštećenja uzoraka nakon otiranja; a) otisak bez premaza b) otisak s premazom

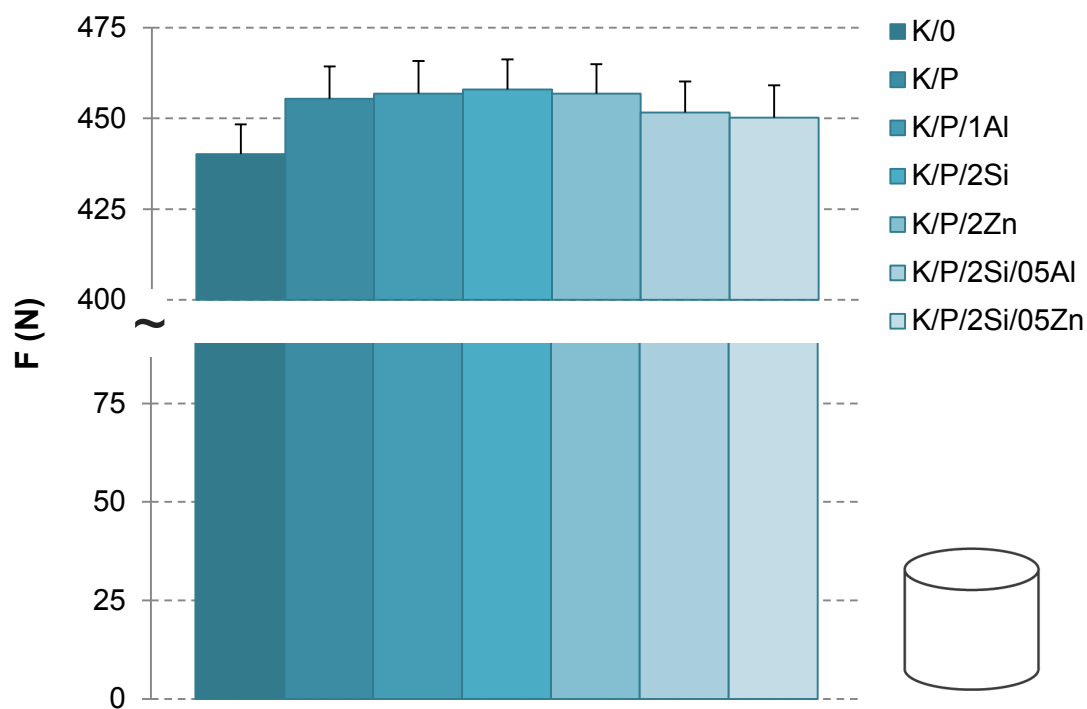
Na slici 4.32. prikazani su primjeri oštećenja površine premaza uslijed mehaničkog otiranja gdje su vizualno vidljiva oštećenja na oba uzorka. Kod uzoraka bez premaza primijećeno je oštećenje nanosa boje dok je kod uzoraka s premazom vidljivo habanje sloja premaza.

Rezultati karakterizacije i analiza svojstava ispitivanih nanokompozitnih premaza na kartonskoj ambalaži priloženi u prethodnim poglavljima omogućuju pronalaženje ekonomski i ekološki prihvatljivih postupaka unapređenja kartonske ambalaže čime je potvrđena prva hipoteza ( $H1_{tem}$ ).

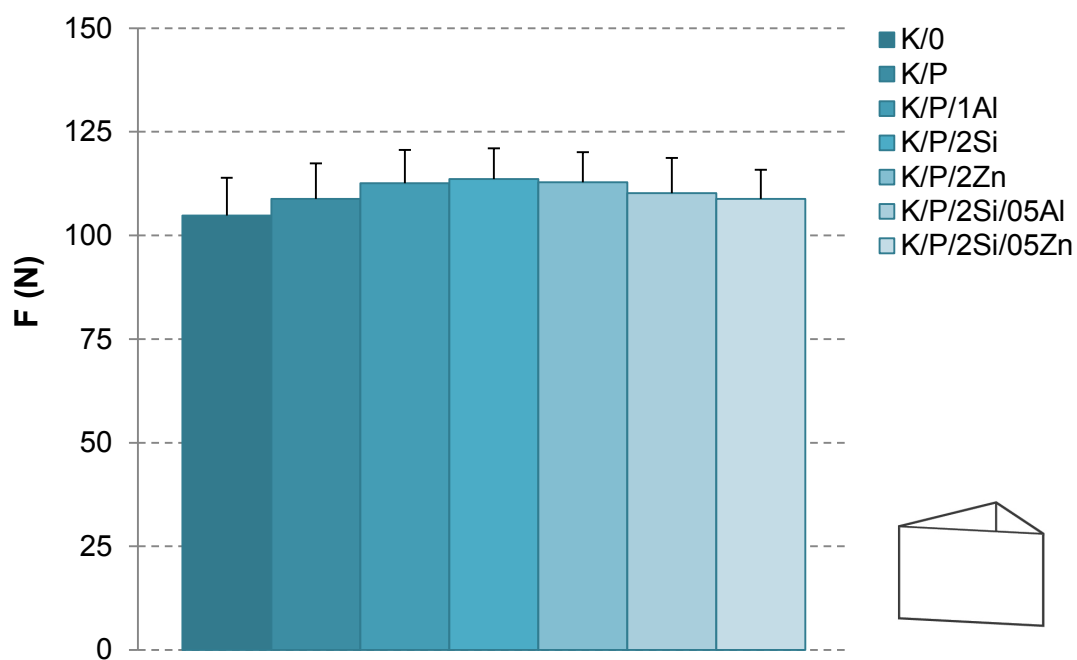


#### 4.4. Analiza strukturalne stabilnosti ambalažnih oblika na tlačno naprezanje

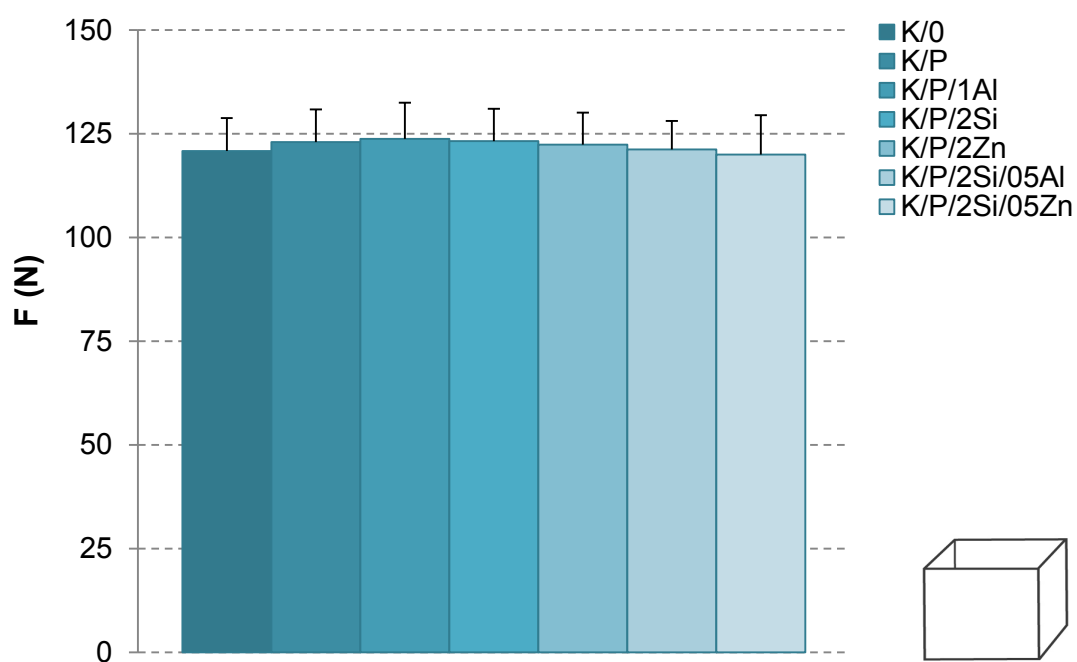
Mjerenje strukturne stabilnosti različitih ambalažnih oblika ispitivano je modificiranom metodom testa loma. Da bi se izbjegli utjecaji klapni i različitih savojnih površina uzorci ambalaže su bili pojednostavljeni na „tijelo“ ambalaže bez gornjih i donjih klapni. Smjer vlakana je paralelan s bridovima uzoraka tj. okomit na djelovanje sile u uređaju. Uzorci su svi jednake visine, opsega, površine lijepljenja i količine lijepila. Razlike između uzoraka su samo u obliku, tj. u broju bridova koji su savijeni. Djelovanje sile se raspoređuje unutar oblika, a pojavom deformacije uređaj bilježi najvišu vrijednost. Rezultati ispitivanja su prikazani slikama 4.33. – 4.39. Uspoređujući sve oblike može se primijetiti da se uzorci različitih ambalažnih oblika međusobno značajno razlikuju s obzirom na otpornost na tlačno naprezanje za isti ambalažni materijal (karton i karton s PCL premazom s nanočesticama). Najveću razinu strukturalne stabilnosti pokazali su uzorci valjka i to u intervalu vrijednosti sila od 430 do 460 N, dok su uzorci prizme (trostrane, četverostrane) pokazali najnižu otpornost, a vrijednosti su u intervalu od 110 do 120 N. Uzorci peterostrane i šesterostrane prizme pokazali su povećanu otpornost na tlačno naprezanje u odnosu na uzorke najniže otpornosti, trostrane prizme.



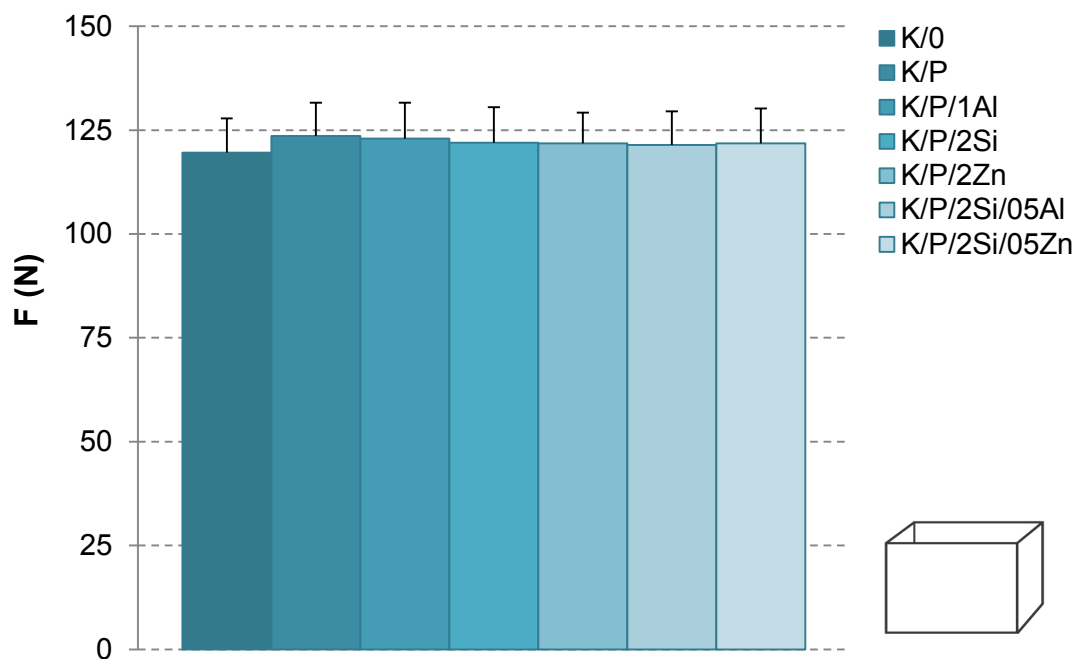
**Slika 4.33.** Strukturna stabilnost valjka na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama



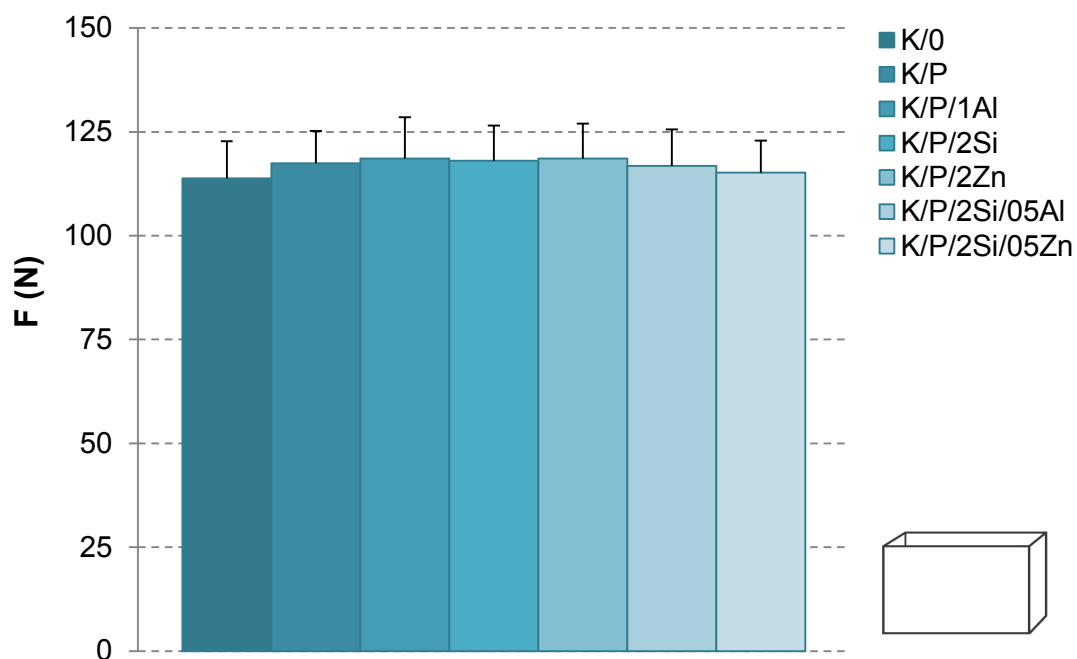
**Slika 4.34.** Strukturalna stabilnost trostrane prizme na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ , ZnO i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama



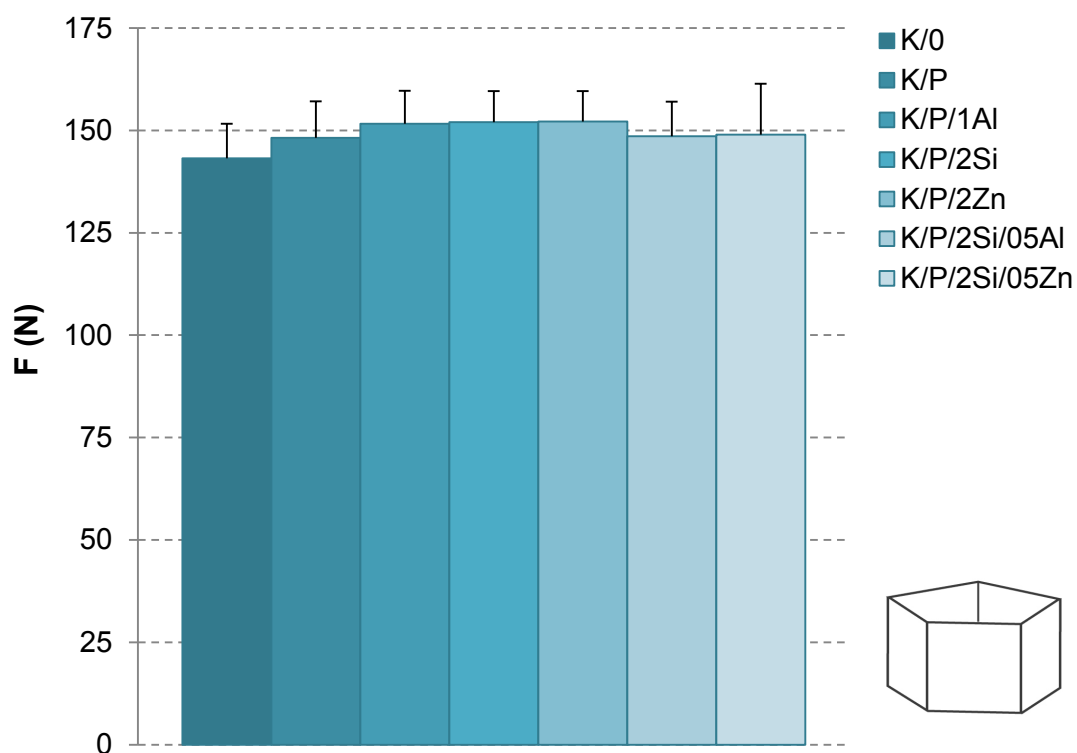
**Slika 4.35.** Strukturalna stabilnost četverostrane prizme (1:1) na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ , ZnO i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama



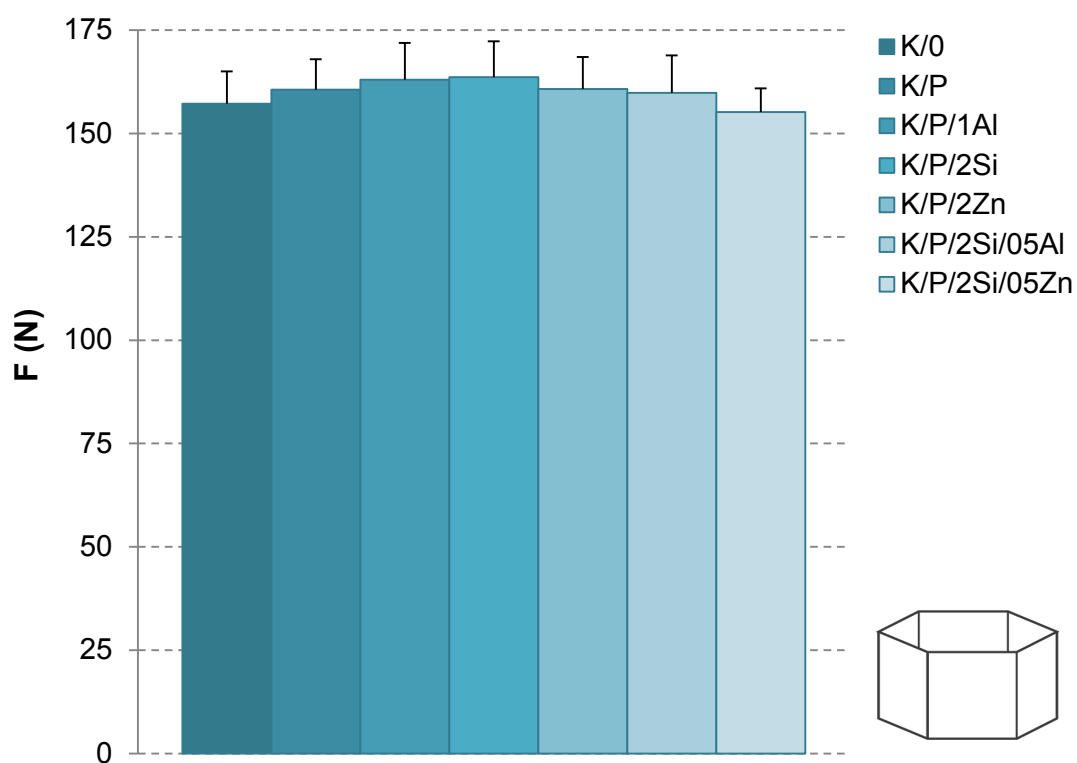
**Slika 4.36.** Strukturalna stabilnost četverostrane prizme (2:3) na tlačno naprežanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama



**Slika 4.37.** Strukturalna stabilnost četverostrane prizme (1:4) na tlačno naprežanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama



**Slika 4.38.** Strukturalna stabilnost peterostrane prizme na tlačno naprežanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama



**Slika 4.39.** Strukturalna stabilnost šesterostrane prizme na tlačno naprežanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama

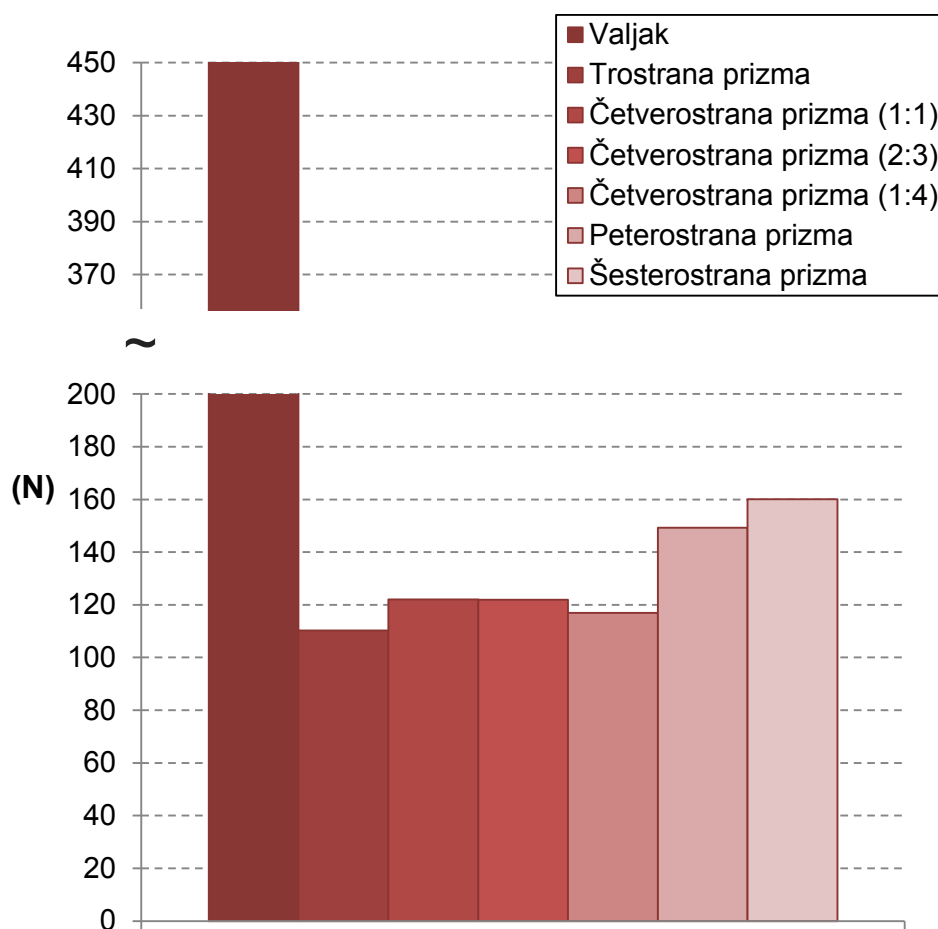
**Tablica 4.15.** Statističke vrijednosti mjerenja strukturalne stabilnosti ambalažnih oblika na tlačno naprezanje

		K/0	K/P	K/P/1AI	K/P/2Si	K/P/2Zn	K/P/2Si/05AI	K/P/2Si/05Zn
valjak	st dev	8,20	8,93	9,04	8,28	8,07	8,59	8,93
	max (N)	450	469	471	468	465	461	458
	min (N)	432	448	448	448	445	445	437
	CoV (%)	1,9	2,0	2,0	1,8	1,8	1,9	2,0
trostrana prizma	st dev	9,12	8,58	8,02	7,44	7,33	8,53	7,01
	max (N)	115	124	125	120	123	123	115
	min (N)	93	103	104	101	106	100	98
	CoV (%)	8,7	7,9	7,1	6,5	6,5	7,7	6,4
četverostrana prizma (1:1)	st dev	8,04	7,91	8,70	7,79	7,70	6,91	9,46
	max (N)	134	135	135	134	134	132	134
	min (N)	114	113	112	112	115	114	111
	CoV (%)	6,7	6,4	7,0	6,3	6,3	5,7	7,9
četverostrana prizma (2:3)	st dev	8,20	8,02	8,57	8,49	7,36	8,08	8,38
	max (N)	132	133	134	132	130	135	134
	min (N)	113	112	110	110	110	115	114
	CoV (%)	6,9	6,5	7,0	7,0	6,0	6,7	6,9
četverostrana prizma (1:4)	st dev	8,90	7,77	9,91	8,46	8,44	8,84	7,66
	max (N)	124	124	127	125	128	127	128
	min (N)	102	105	103	104	105	103	108
	CoV (%)	7,8	6,6	8,4	7,2	7,1	7,6	6,7
peretostrana prizma	st dev	8,44	8,93	8,14	7,58	7,40	8,44	12,43
	max (N)	154	158	161	161	159	160	165
	min (N)	134	136	140	140	140	141	135
	CoV (%)	5,9	6,0	5,4	5,0	4,9	5,7	8,3
šesterostrana prizma	st dev	7,76	7,40	8,89	8,73	7,66	9,12	5,72
	max (N)	165	171	178	179	170	168	162
	min (N)	145	153	156	158	150	145	148
	CoV (%)	4,9	4,6	5,5	5,3	4,8	5,7	3,7

Statističke vrijednost mjerenja strukturalne stabilnosti ambalažnih oblika na tlačno naprezanje prikazane su u tablici 4.15. a za svaki oblik izračunate su prosječne vrijednosti otpornost na tlačno naprezanje (slika 4.40.). Uspoređujući različite oblike može se primijetiti da znatno veću otpornost na tlačno naprezanje ima oblik bez ravnih stranica (valjak). Kod rezultata trostrane prizme vidljive su najniže vrijednosti, a četverostrane prizme imaju različite rezultate obzirom na različite proporcije stranica. Oblik četverostrane prizme koji ima najveću

razliku između dviju stranica ima najniže vrijednosti. Dužine dviju stranica četverostrane prizme (1:4) su približno jednake stranici trostrane prizme. Peterostrana i šesterostrana prizma pokazuju stupnjevito povećanje otpornost na tlačno naprezanje. Trostrana prizma ima najmanji volumen, koji se povećava s većim brojem stranica kod ostalih prizmi, s valjkom kao najvećim volumenom. Šesterokut ili heksagon je forma koja se često pojavljuje u prirodi. Razna istraživanja se bave pravilnim strukturama u prirodi i pokušavaju matematičkim formulacijama prikazati i dokazati određene funkcionalnosti. Na taj je način dokazano da šesterokutna prizma kod pčelinih saća ima najracionalniju strukturu za skladištenje meda. Ono ima najbolji omjer potrošenog materijala u odnosu na iskorišteni volumen [154,155]. U ovim rezultatima je uspoređivanjem oblika ambalaže s ravnim plohama pokazano da šesterokutna prizma ima najbolju strukturalnu stabilnost. Važno je također napomenuti da bi prizme s većim brojem stranica vjerojatno imale veću otpornost na tlačno naprezanje, ali bi poput valjka i peterokutne prizme imali znatne gubitke prostora prilikom slaganja za transport, što bi ujedno i povećalo mogućnosti oštećenja.

Rezultati strukturalne stabilnosti na tlačno naprezanje se znatno manje međusobno razlikuju kad se razmatraju za isti ambalažni oblik i s obzirom na vrstu PCL premaza. Može se reći da je najmanje otporan čisti karton bez premaza za sve ambalažne oblike, a potom slijede uzorci s premazom u koji su dodane nanočestice u kombinaciji ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ ). Iz navedenih rezultata se zaključuje da uzorci s PCL premazom koji sadrži jednu vrstu nanočestica (K/P/1Al, K/P/2Si i K/P/2Zn) pokazuju veću otpornost na tlačno naprezanje; vrijednosti su povećane od 3 N za četverostranu prizmu do 18 N za valjak.



**Slika 4.40.** Strukturalna stabilnost različitih oblika na tlačno naprezanje

Na slici 4.40. prikazani su zbirni rezultati strukturalne stabilnosti različitih oblika na tlačno naprezanje gdje se može vidjeti da je oblik valjka višestruko otporniji od ostalih oblika čije se vrijednosti nalaze u rasponu od 110 N za trostruku prizmu do 160 N za šesterostruku prizmu. Drugim riječima, što presjek prizme ima više stranica to su one kraće i strukturalna stabilnost je veća i obrnuto, prizme s manje stranica većih duljina manje su otporne.

Karakterizacija i definiranje optimalne debljine premaza, optimalne količine nanočestica u PCL premazu, mehaničkih svojstava te oblika ambalaže omogućava uspostavljanje funkcionalne razine iskoristivosti materijala i dizajna što potvrđuje treću temeljnu hipotezu ( $H_{3\text{tem}}$ ).

## **4.5. Analiza svojstava otisnutog kartona s premazima nakon ubrzane degradacije**

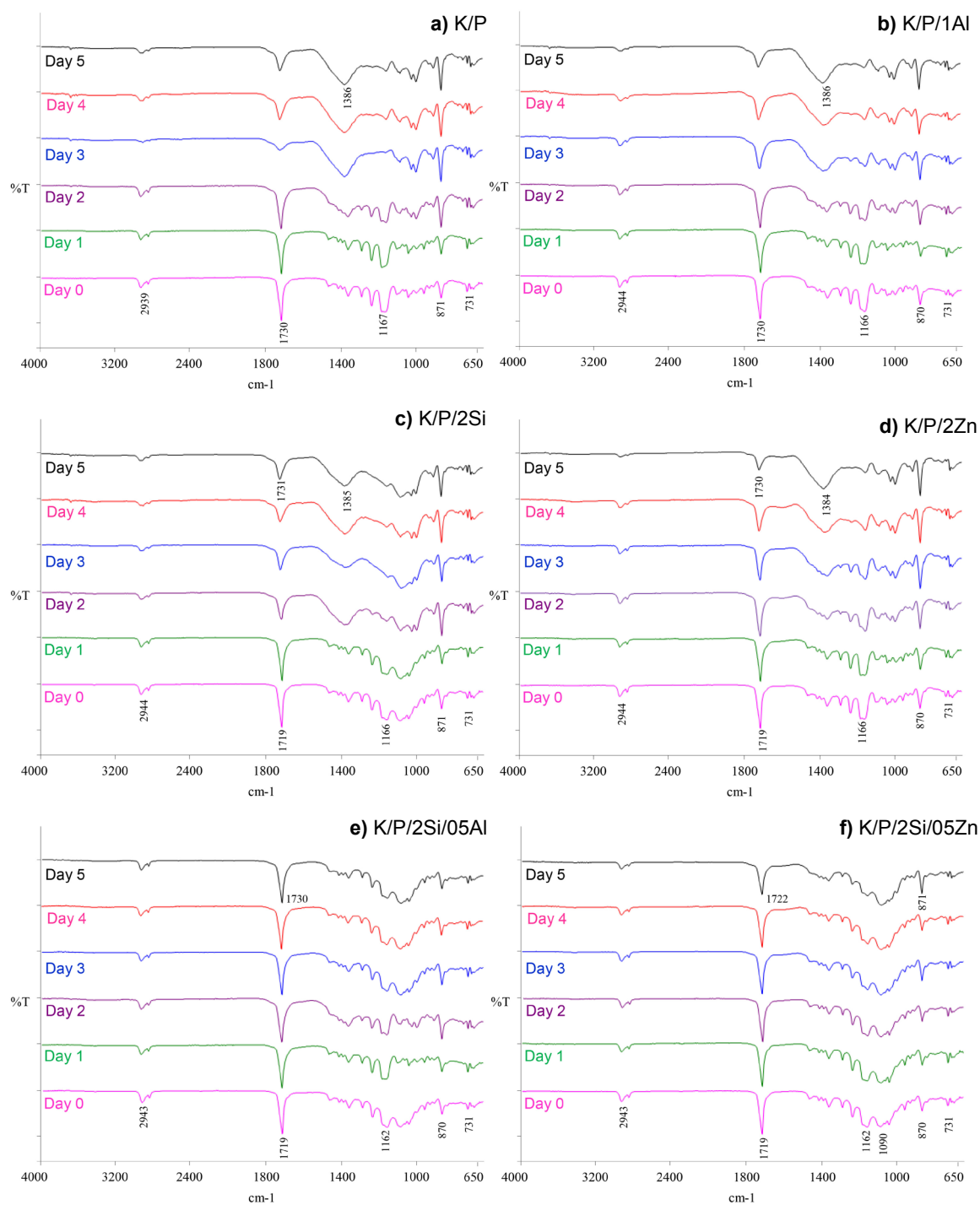
Na uzorcima ambalažnih kartona s PCL nanokompozitnim premazom: a) čisti PCL, b) PCL- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c) PCL- $\text{SiO}_2$ , d) PCL-ZnO, e) PCL- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , f) PCL- $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  nanočesticama provedeno je ispitivanje otpornosti na starenje. Degradacija PCL nanokompozitnih premaza karakterizirana je FTIR spektroskopijom, a kolorimetrijska ispitivanja vezana su uz svjetlostalnost otiska u cilju dobivanja informacija o njegovoj zaštiti od UV zračenja i potencijalu usporavanja blijedenja otiska.

### **4.5.1. Rezultati i rasprava infracrvene spektroskopije**

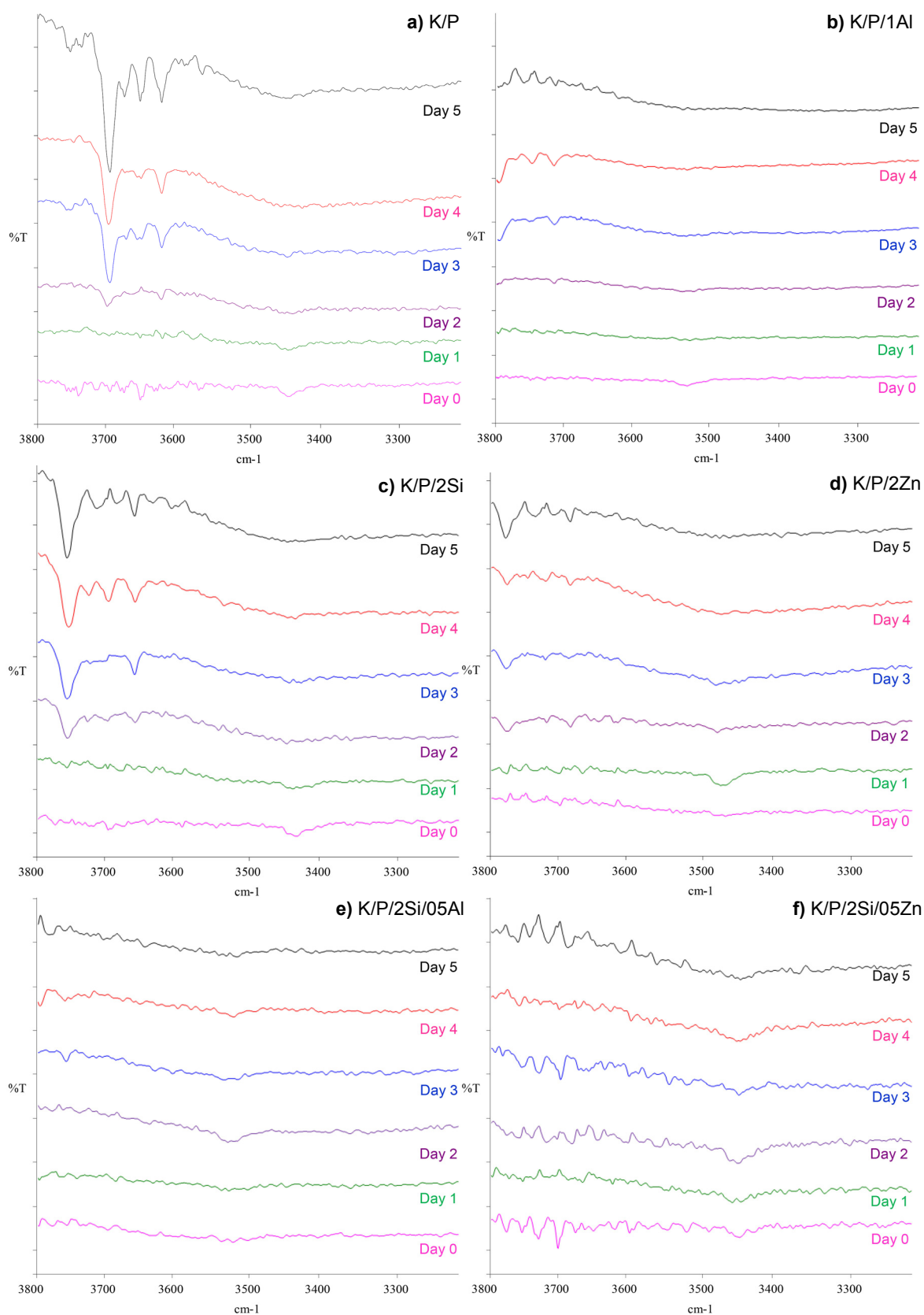
FTIR spektri uzoraka ambalažnih kartona s PCL nanokompozitnim premazom nakon izlaganja ubrzanoj degradaciji (UV zračenju) prikazani su na slikama 4.41. i 4.42. za svaki pojedini premaz. Iz FTIR spektara vidljivo je da kod uzoraka s čistim PCL premazom i PCL premazom modificiranim s nanočesticama ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO) (slika 4.41. a – slika 4.41. d) dolazi do neznatne degradacije PCL polimera već nakon 48 sati ubrzane degradacije. Intenzivnija degradacija vidljiva je nakon trećeg dana starenja u komori što se uočava znatnim povećanjem intenziteta vrpce na  $1471\text{ cm}^{-1}$  i na  $1385\text{ cm}^{-1}$  koje opisuju C–H veze te istovremenim smanjenjem intenziteta vrpce na  $1730\text{ cm}^{-1}$  koja se odnosi na C=O veze, dok je vrpca koja karakterizira C–O–C skupine na  $1166\text{ cm}^{-1}$  u potpunosti nestala. Ove promjene u vibracijskim vrpca upućuju na degradaciju PCL polimera cijepanjem njegovih esterskih i eterskih skupina (–COOC–, –COC–) koje sudjeluju u stvaranju novih razgradnih skupina; karboksilnih (–COOH), hidroksilnih (–OH) i hidroperoksilnih (–OOH) koje su tipični produkti mehanizma razgradnje organskih tvari [156]. Pojava razgradnih produkata PCL polimera je posebno dobro vidljiva na slici 4.42. gdje su prikazani FTIR spektri ispitivanih uzoraka u području vibracija valnih duljina od  $3800\text{ cm}^{-1}$  do  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Na spektrima je primijećena intenzivna degradacija polimera kod uzoraka kartona s čistim PCL premazom i s PCL/ $\text{SiO}_2$  nanokompozitnim premazom (slika 4.42. a i slika 4.42. c). Navedene vrpce upućuju na nastajanje uobičajenih produkata procesa degradacije poput nastajanja novih –OOH, –COOH i –OH skupina. Za nanokompozitni PCL premaz s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i ZnO nanočesticama primijećena je pojava niske koncentracije razgradnih produkata, a pojava malih vibracijskih vrpce vidljiva je tek nakon 5 dana ubrzane degradacije i ukazuje na povećanu stabilnost



degradaciji. Zanimljivo je primijetiti da za uzorke PCL-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gotovo da nema produkata degradacije, a za uzorak PCL/Si-Zn vidi se pojava blage degradacije (slika 4.42. e i slika 4.42. f). To upućuje na pojavu sinergističkog efekta djelovanja nanočestica budući da je degradacija uzrokovana čistim SiO<sub>2</sub> česticama (slika 4.42. c) zaustavljena – nema pojave vibracijskih vrpca u području valnih duljina od 3800 do 3400 cm<sup>-1</sup>.



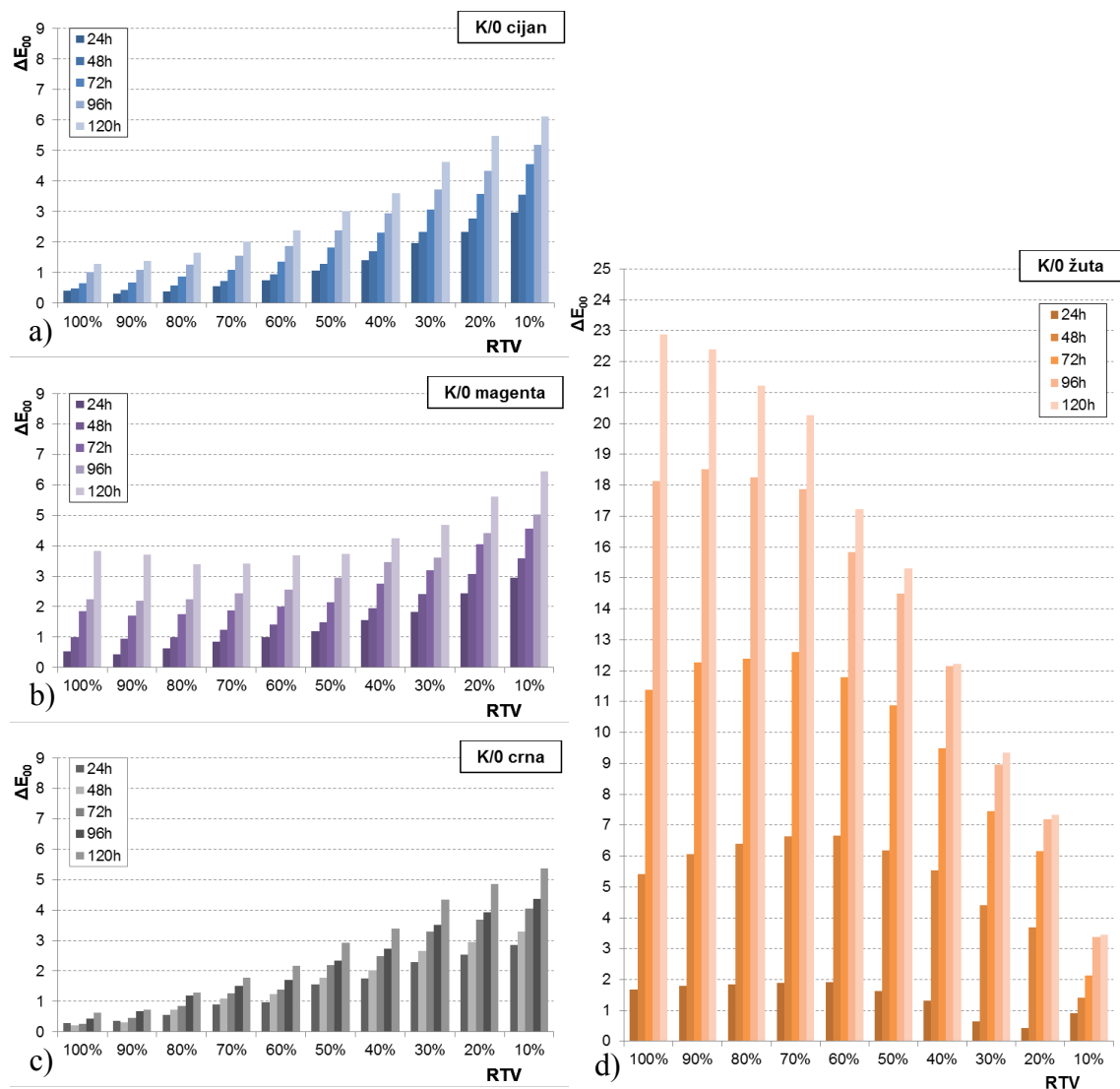
**Slika 4.41.** FTIR spektri uzoraka ambalažnih kartona s PCL nanokompozitnim premazom: a) čisti PCL, b) PCL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) PCL-SiO<sub>2</sub>, d) PCL-ZnO, e) PCL-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, f) PCL-SiO<sub>2</sub>/ZnO nanočesticama nakon ubrzane degradacije



**Slika 4.42.** FTIR spektri ( $3800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ) uzoraka ambalažnih kartona s PCL nanokompozitnim premazom: a) čisti PCL, b) PCL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) PCL-SiO<sub>2</sub>, d) PCL-ZnO, e) PCL-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, f) PCL-SiO<sub>2</sub>/ZnO nanočesticama nakon ubrzane degradacije

#### 4.5.2. Rezultati i rasprava promjene boja otiska

Istraživanjem uzorcima ambalažnih kartona s PCL nanokompozitnim premazom tijekom ubrzane degradacije određena su kolorimetrijska svojstva kako bi se ispitala svjetlostalnost otiska. Time se dobiva uvid u razinu blijedenja otiska odnosno moguće je odrediti zaštitna svojstva premaza od starenja. Uzorci su analizirani spektrofotometrom svakih 24 sata tijekom zračenja u komori u trajanju od pet dana.



**Slika 4.43.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti nakon ubrzane degradacije: cijan, b) magenta, c) crna i d) žuta

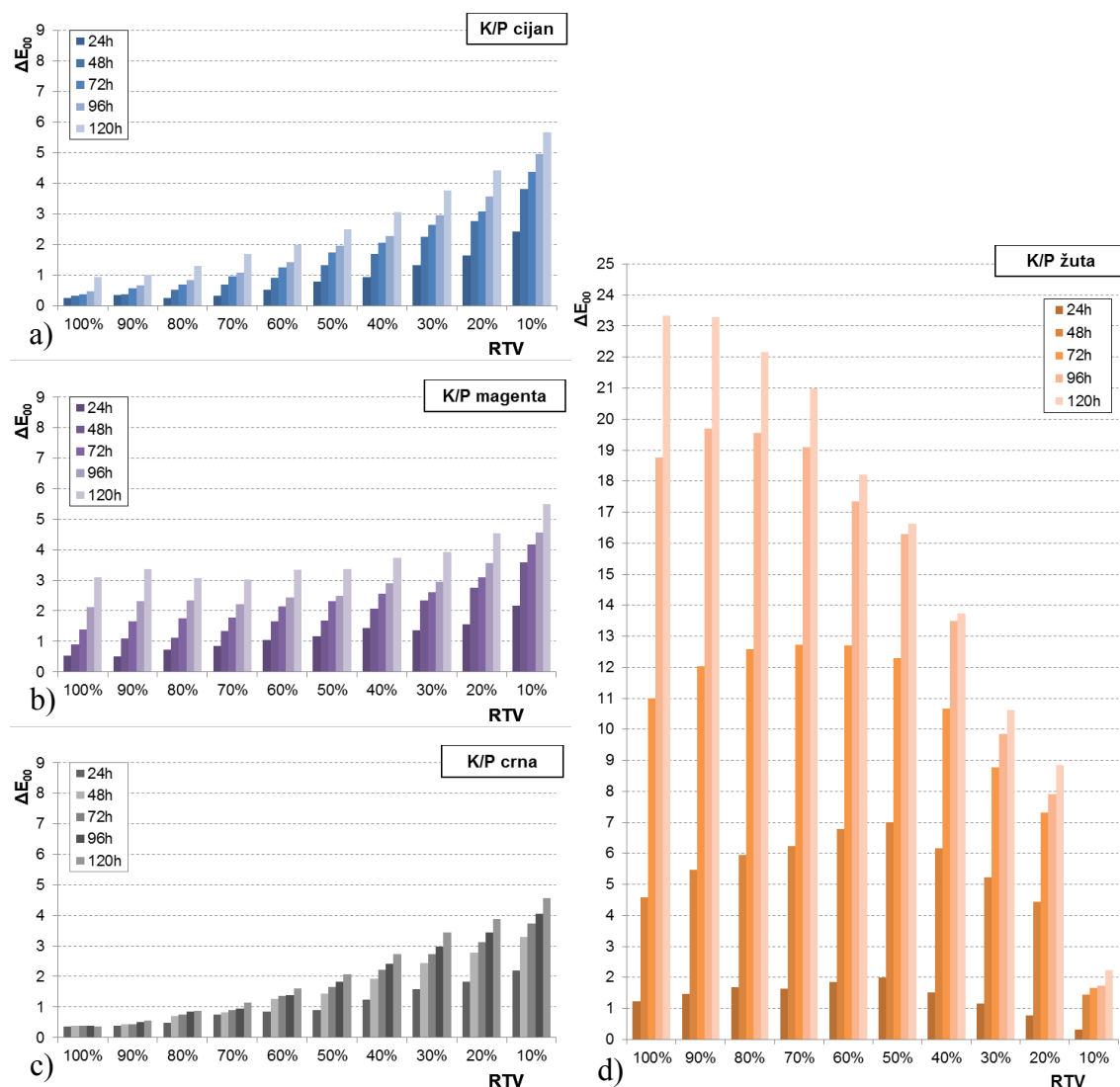
Rezultati mjerenja polja boja otisnutog kartona bez premaza prikazani su na slici 4.43. i predstavljaju nulti uzorak s kojim su uspoređeni dobiveni rezultati odstupanja boja za uzorke s premazima. Najmanja odstupanja su uočena u crnim rastertonskim vrijednostima (slika 4.43. c). Oko 85% svih crnih ofsetnih boja imaju ugljen kao primarni pigment koji se sastoji od čestica hidrokarbona veličine 100 – 200 nm koje su vrlo stabilne na utjecaj svjetla [157,158].

Iz rezultata se također može vidjeti da žute (slika 4.43. d) rastertonske vrijednosti imaju najveće odstupanje boje, zatim magenta (slika 4.43. b) te cijan (slika 4.43. a).

Poznato je da većina pigmenata boja (koji nisu crni ili bijeli) sadrže kromofore koji se prilikom kumulativnog izlaganja sunčevoj svjetlosti mogu jače ili slabije oštetiti [159]. Dobiveni rezultati ispitivanih otisnutih kartona s premazom potvrđuju dosadašnja istraživanja svjetlostalnosti ofsetnih boja [159–161]. U navedenim istraživanjima je dokazano da boje s vremenom blijede, tj. da im se CIE L vrijednosti povećavaju (postaju svjetlije), a CIE a i b vrijednosti približavaju nuli odnosno gube zasićenje ne mijenjajući ton. Iz rezultata je također vidljivo da smanjenjem rastertonskih vrijednosti cijana, magente i crne dolazi do većeg odstupanja boje s obzirom na broj sati zračenja u komori. Iz literature je poznato da pigmenti manje blijede kada imaju veliku optičku gustoću u odnosu na malu optičku gustoću, što znači da će manji postotak rastertonske vrijednosti rezultirati većim stupnjem blijedenja. Ta činjenica upućuje na to da svjetlosna energija istovremeno može utjecati samo na mali dio kromofora i da kromofore na određeni način sprječavaju penetraciju svjetla [159]. Suprotna pojava može se primijetiti kod rezultata žute boje; smanjivanjem optičke gustoće (rastertonskih vrijednosti) boje smanjuje se odstupanje boja uslijed degradacije. Žuta boja kao najsvjetlija od četiri procesne boje ofsetnog tiska je i kao takva najbliža svjetlini papira. Niski postoci rastertonskih vrijednosti svjetlijih boja poput žute rezultiraju manjim odstupanjem boje u usporedbi s tamnijim bojama. Ovoj pojavi doprinosi činjenica što papir uslijed degradacije mijenja ton iz bijele neutralne boje prema žutoj [55,162].

Na slici 4.44. prikazani su rezultati odstupanja ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti nakon ubrzane degradacije za uzorke otisnutih kartona s PCL premazom. Vidljiva su odstupanja u usporedbi s referentnim uzorkom. U svim cijan rastertonskim vrijednostima (slika 4.44. a) za sva vremena izloženosti svjetlosnom zračenju postoje nešto niža  $\Delta E$  odstupanja. Razlika odstupanja je otprilike jednakog postotka s obzirom na referentne vrijednosti. Tonovi magenta boje (slika 4.44. b) su u području od 60% do 100% RTV usklađeni s rezultatima kartona bez premaza, u odnosu s nulnim uzorkom niže vrijednosti nastaju pri zadnjem mjerenju (nakon 120 sati), dok se za područje 40% i 50% RTV poboljšanje javlja nakon 96 sati zračenja u komori, a u području 10% do 30% RTV manja količina blijedenja je vidljiva već nakon 24 sata. Odstupanja punih tonova (100% i 90% RTV) crne boje kod uzorka s čistim PCL premazom imaju jednake vrijednosti kao referentni uzorak, dok je smanjenjem RTV-a vidljivo proporcionalno smanjenje blijedenja (slika 4.44. c). Žuti tonovi (slika 4.44. d) nakon cjelokupne izloženosti zračenja u komori pokazuju povećano

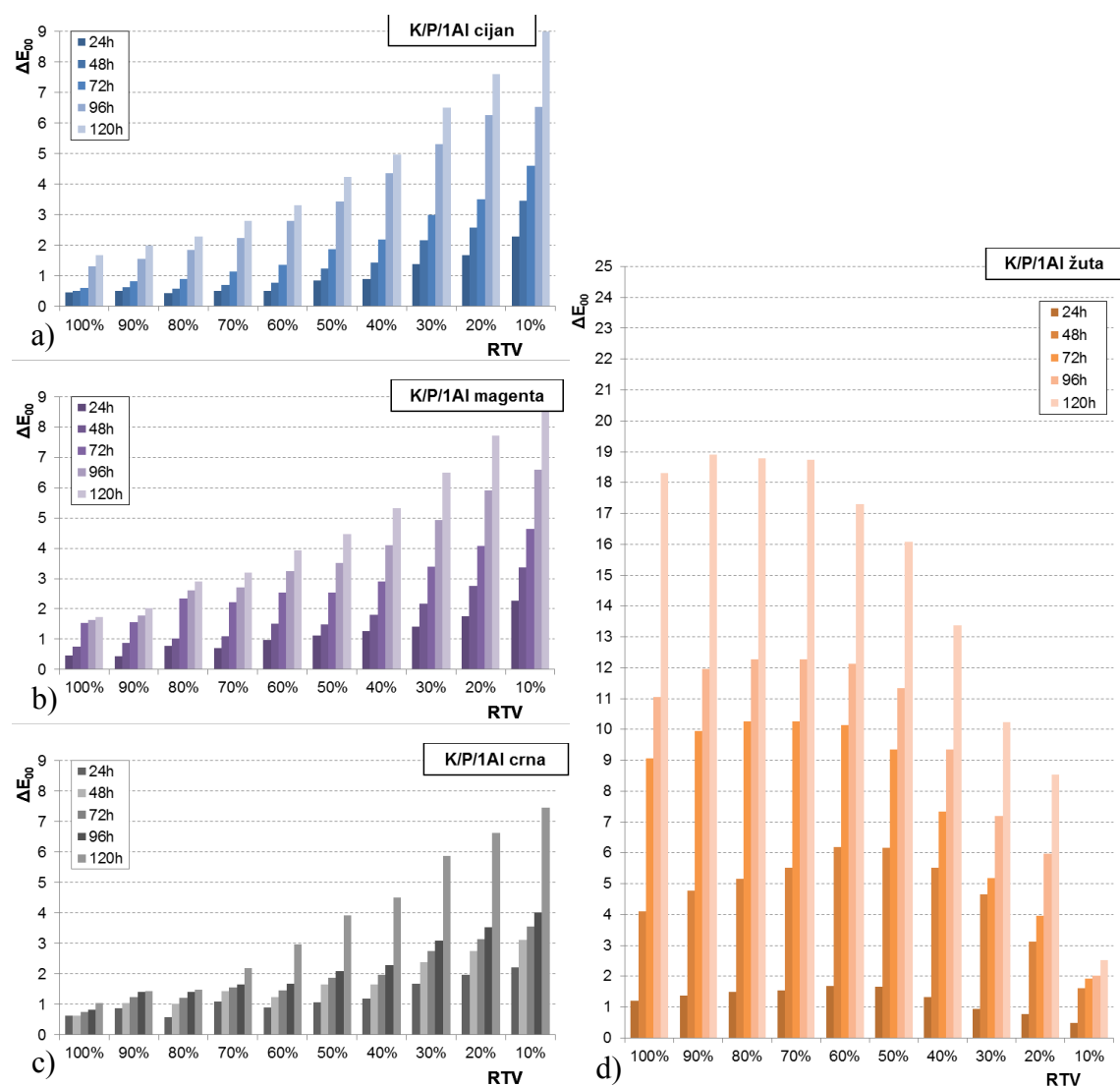
odstupanje u usporedbi s referentom. Blago poboljšanje je uočeno u području 70% do 100% nakon 48 sati i u području 90% i 100% RTV nakon 72 sata izloženosti ispitivanju.



**Slika 4.44.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magentu, c) crnu i d) žutu

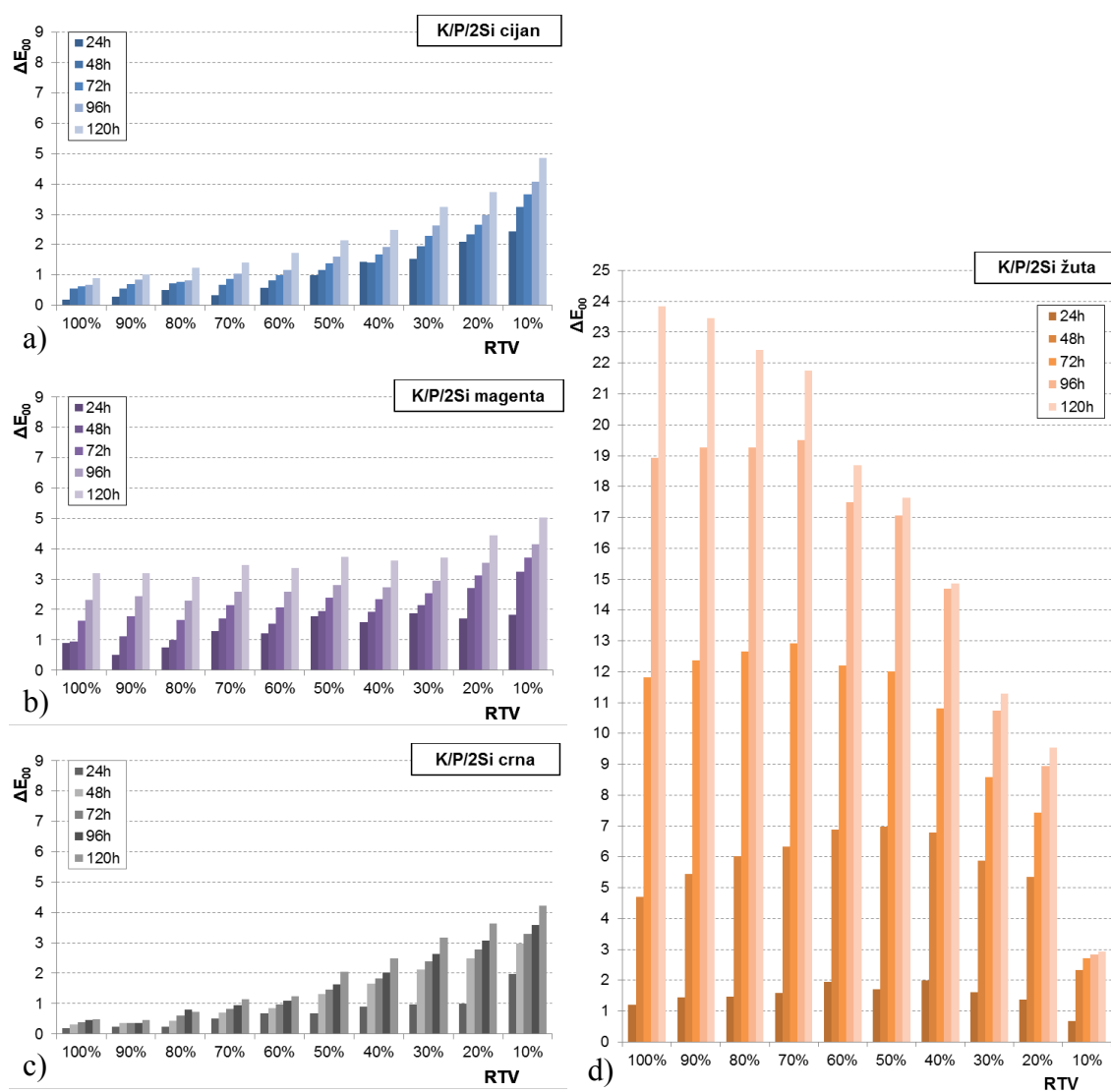
Rezultati mjerenja boja uzoraka premazanim PCL- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanokompozitnim premazom prikazani su na slici 4.45. Nakon cjelokupnog izlaganja uzorka ubrzanoj degradaciji cijan tonovi (slika 4.45. a) rezultiraju većem odstupanju boje (od 0,4 za pune tonove do 2,8 za svjetlije tonove) u odnosu na referentni uzorak (karton bez premaza). Nezamjetno poboljšanje tonova vidljivo je samo u području od 10% do 60% RTV unutar prvih 48 sata. Magenta tonovi (slika 4.45. b) imaju isti trend u području od 10% do 60% RTV kao i cijan boja, dok značajnije poboljšanje odstupanja boja pokazuju u području od 90% do 100% RTV petog dana zračenja. Tonovi crne boje (slika 4.45. c) ne pokazuju nikakvo poboljšanje odstupanja osim u području od 10% do 50% RTV unutar prvih 96 sati, a unutar posljednjih 24 sata

izlaganja navedeni tonovi naglo rezultiraju povećanom razinom blijedenja. Tonovi žute boje (slika 4.45. d) imaju manje odstupanje boje u području od 70% do 100% RTV, dok za svjetlije tonove uglavnom imaju slične rezultate kao referentni uzorak. Većina bojanih (koji nisu crni ili bijeli) pigmenta sadržava kromofore za koje je poznato da se prilikom kumulativnog izlaganja sunčevoj svjetlosti mogu jače ili slabije oštetiti [159]. Kod uzorka kartona s PCL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozitnim premazom primijećeno je da kod svjetlijih tonova cijan, magente i crne boje dolazi do većeg odstupanja. Naime, dobiveni rezultati su u suprotnosti s teorijskim pretpostavkama [159–161] pa se pretpostavlja da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestice u PCL nanokompozitnom premazu dijelom apsorbiraju UV zračenje. Kod ovog uzorka je primijećeno da kod svjetlijih tonova cijana, magente i crne dolazi do većeg odstupanja boje. Moguće objašnjenje je da nanokompozitni premaz djeluje kao katalizator.



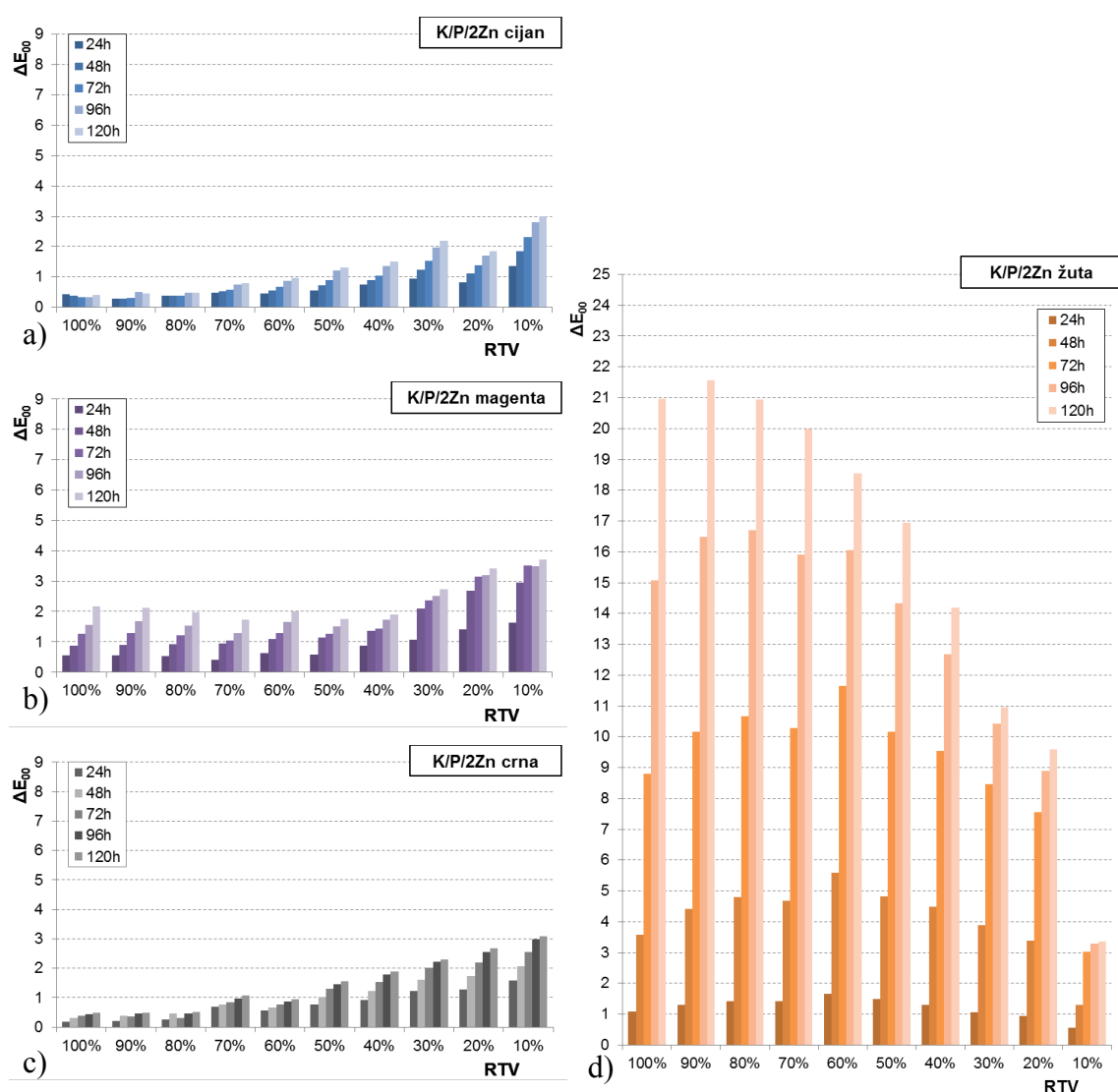
**Slika 4.45.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magenta, c) crna i d) žuta

Odstupanje boja je za PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozit uzorak prikazano na slici 4.46. Rezultati tonova cijan boje (slika 4.46. a) i tonova crne boje (slika 4.46. c) za cijeli period zračenja u komori pokazuju niže vrijednosti, od 0,1 za pune tonove do 1,3 za svjetlije tonove u odnosu na referenti uzorak. Magenta tonovi (slika 4.46. b) ukupno pokazuju poboljšanje promjene boje koje se uglavnom nalazi u području od 60% do 100% RTV, a vidljivo je nakon pet dana izlaganja zračenju, dok u području od 10% do 20% RTV dolazi do promjene boja već nakon prva 24 sata zračenja. Rezultati žutih tonova pokazuju ukupno veće odstupanje boje i to od 0,9 do 2,4 s obzirom na referentni uzorak. Niže vrijednosti promjene žute boje mogu se zamijetiti samo nakon prvih 48 sati u području od 70% do 100% RTV.



**Slika 4.46.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL-SiO<sub>2</sub> premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magenta, c) crna i d) žuta

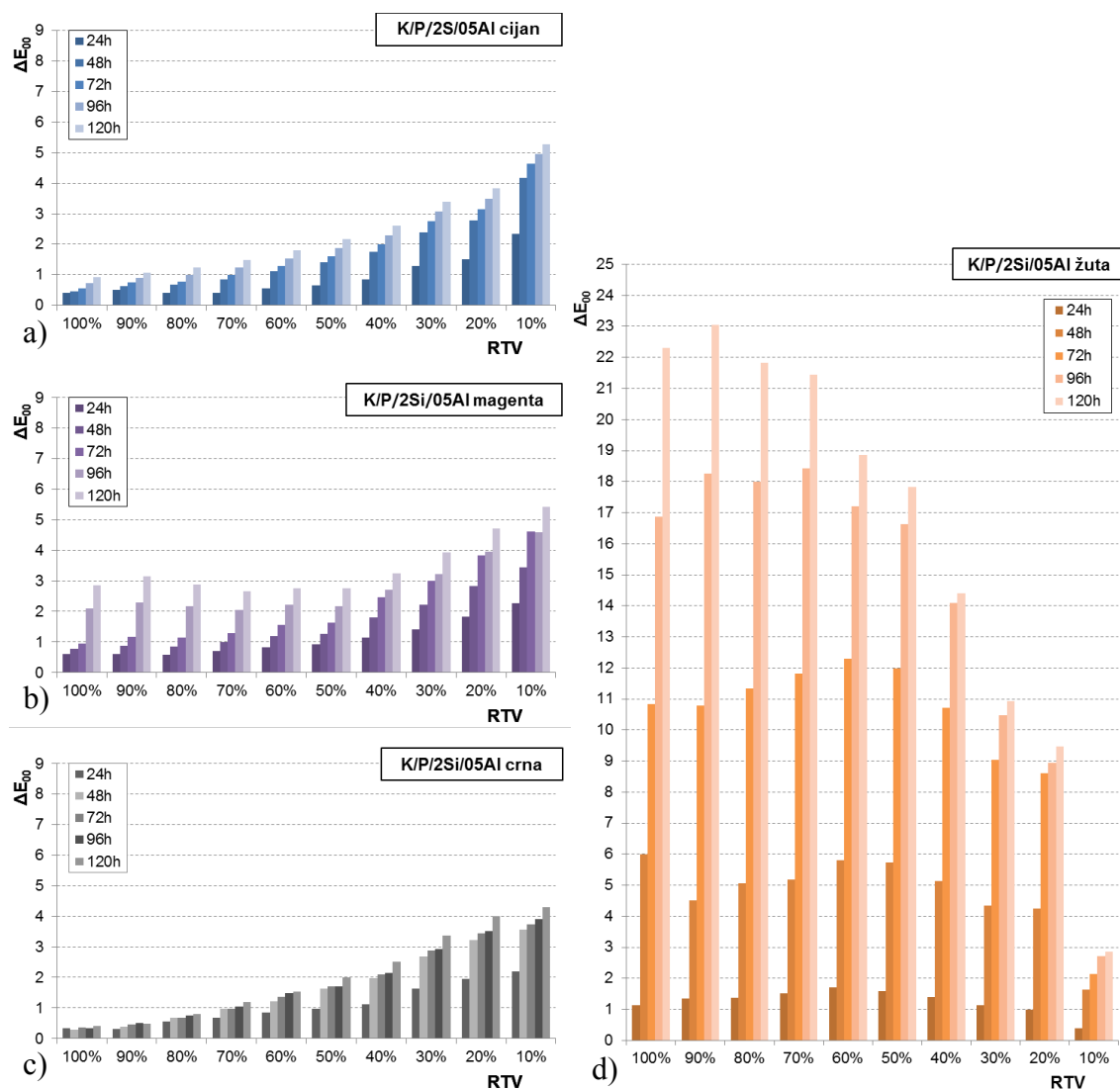
Uzorci s PCL-ZnO nanokompozitnim premazom (slika 4.47.) pokazuju znatno manje vrijednosti odstupanja boje kod svih tonova cijana, magente i crne. Najveće odstupanje u odnosu na referentni uzorak je u području svjetlijih tonova. Ovi rezultati potvrđuju rezultate UV-Vis krivulje koja upućuje na značajnu apsorpciju UV zračenja u području od 280 do 375 nm što je uzrokovalo manje blijedenje boja. Usporedbom rezultata žutih tonova (slika 4.47. d) s referentnim uzorkom uočeno je smanjenje odstupanja boja u području 70% - 100% RTV nakon 120h zračenja. Nakon 96 sati zračenja poboljšanje je vidljivo u području od 50% do 70% RTV, dok su ostali tonovi žute boje za cijelo vrijeme izlaganja zračenju uglavnom ujednačeni s referentnim vrijednostima.



**Slika 4.47.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL-ZnO premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magentu, c) crnu i d) žutu



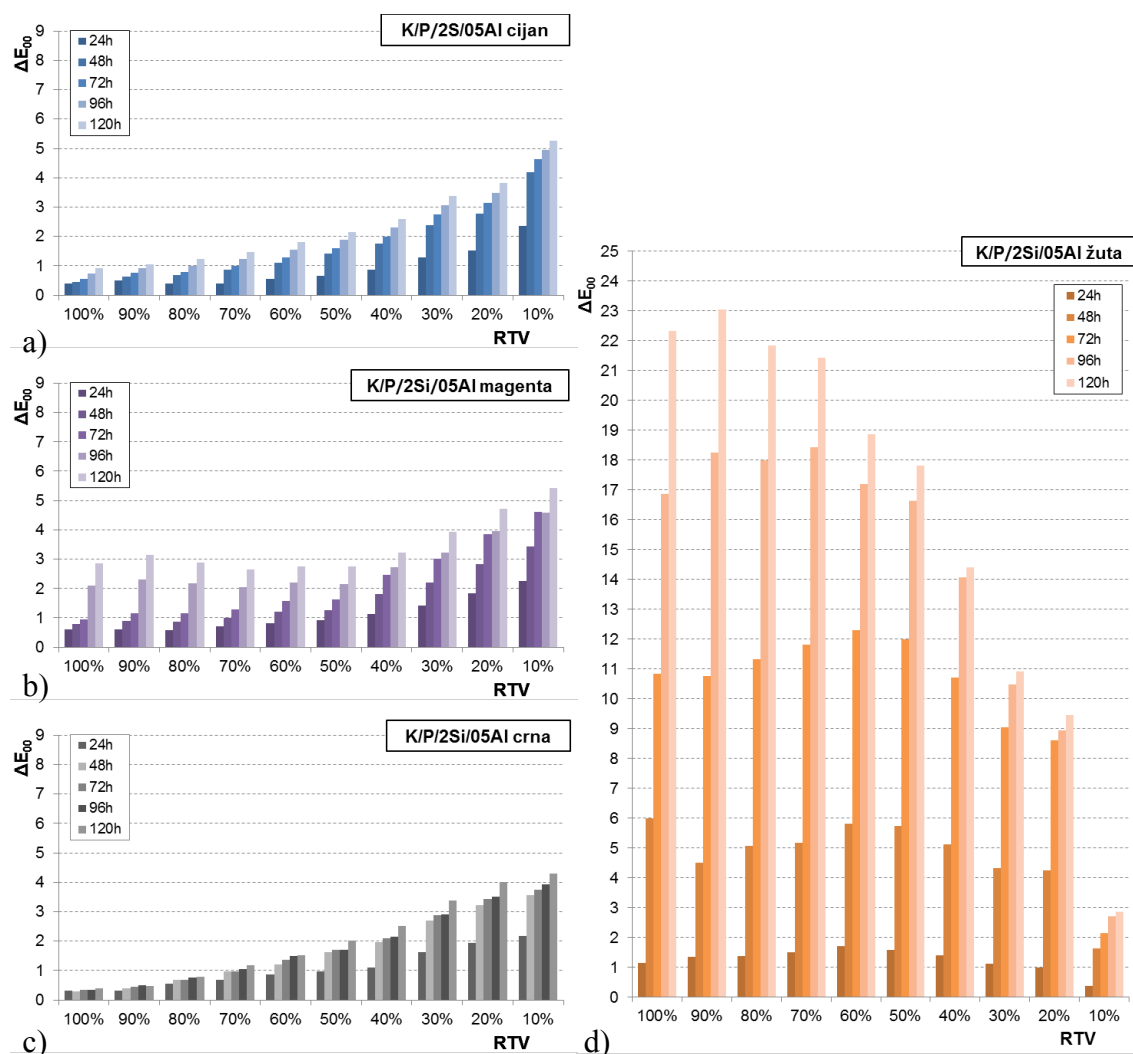
Na slici 4.48. prikazani su rezultati odstupanja boja za uzorak PCL-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozitni premaz. Vrijednosti promjena boja uglavnom su iste kao kod uzorka PCL premaza s čistom silikom (PCL-SiO<sub>2</sub>). Jedine razlike su niže vrijednosti u srednjim tonovima magente (50% do 70% RTV) i u punom tonu žute (100% RTV) te više vrijednosti u svijetlim tonovima cijana (10% do 30% RTV).



**Slika 4.48.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magentu, c) crnu i d) žutu

Slika 4.49. prikazuje rezultate odstupanja boja nakon ubrzane degradacije za uzorak PCL-SiO<sub>2</sub>/ZnO nanokompozitni premaz. Rezultati promjena tonova boja za cijan, magenta i crnu su vrlo slični rezultatima za uzorak PCL-SiO<sub>2</sub>. Naime, nisu uočena značajnija odstupanja boja osim u području 10% RTV crne i od 10% do 40% RTV magente gdje tijekom prvih 24 sata nastupa nešto veće odstupanje boje. Vrijednosti žutih tonova pokazuju unapređenje jednako

onima kod uzorka s ZnO nanočesticama. Iz rezultata se zaključuje da udio ZnO nanočestica nije dovoljno velik da smanji blijedenje cijan, magente i crne boje, ali je dovoljno velik da smanji utjecaj degradacije kod tonova žute boje. Iz drugih istraživanja poznato je da veći udio ZnO nanočestica u premazu uzrokuje veći stupanj apsorpcije UV svjetla i tako usporava degradaciju i izbjeljivanje boja [163]. Isti zaključak se može donijeti iz UV-Vis rezultata koji ukazuju da manji udio ZnO nanočestica u PCL premazu rezultira manjom apsorpcijom UV zračenja. Time je potvrđena druga pomoćna hipoteza ( $H_{3pom}$ )



**Slika 4.49.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL-SiO<sub>2</sub>/ZnO premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magentu, c) crnu i d) žutu

Za apsorpciju UV zraka najčešće se koriste ZnO, titanijev oksid ili cerium-oksidi (sa energetske procjepom većim od 3 eV), ali fotokatalitična aktivnost dominantno ovisi o prirodi ponašanja polimer-punilo-zrak [124]. Zato modifikacija površine nanočesticama ZnO i

$\text{Al}_2\text{O}_3$  potencijalno omogućava smanjivanje fotokatalitičnog djelovanja na boje i poboljšava njihovu svjetlostalnost.

Nažalost, cjelokupni mehanizmi blijedenja nisu još potpuno razjašnjeni. Kako pigmenti čine boju njihova svjetlostalnost ima važnu ulogu pri mehanizmu blijedenja. U bojama su pigmenti raspršeni unutar emulzije sastavljene od punila i otapala, a zastupljenost im je od 5-25% sastava boje. Pretpostavlja se da osim utjecaja svjetla na pigment mehanizmu blijedenja doprinose i sastavni dijelovi boje kao što su punilo i aditivi [159]. Zato svako istraživanje u području degradacije boje doprinosi cjelokupnoj slici i pojašnjenju razumijevanja mehanizama blijedenja.

#### 4.6. Završna rasprava na temelju rezultata istraživanja

Na osnovi rezultata dobivenih istraživanjem uzoraka ambalažnih kartona s PCL premazom modificiranim sa  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama i istraživanjem njihova utjecaja na kolorimetrijska svojstva otiska, adhezivnost dvoslojne ambalaže, kompatibilnost kartona i polimera te polimera i nanočestica, zatim postojanost na degradaciju, otpornost otiska na otiranje, na barijerna, toplinska, mehanička svojstva kartona s PCL premazom te njihovih ambalažnih oblika mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Analiza promjene procesnih boja otiska nakon nanošenja PCL nanokompozita s različitim koncentracijama  $\text{SiO}_2$  ukazuju na to da  $\text{SiO}_2$  nanočestice značajno doprinose smanjenju promjene boja ( $\Delta E_{00}$ ) u odnosu na premaz bez  $\text{SiO}_2$ , iz čega proizlazi poboljšanje indeksa refrakcije PCL nanokompozitnog premaza.
- Najveće promjene boja za PCL- $\text{SiO}_2$  nanokompozitne premaze nastupaju u 40-60% rastertonskih vrijednosti boja zbog povećanja krome ( $\Delta C$ ) i smanjenje svjetline ( $\Delta L$ ).
- Na temelju kolorimetrijskih rezultata promjene boja ( $\Delta E_{00}$ ) (CMYK) zaključeno je da je optimalna koncentracija  $\text{SiO}_2$  u PCL premazu 2 mas%.
- Iz rezultata promjene boja ( $\Delta E_{00}$ ) za uzorke kartona s PCL- $\text{SiO}_2$  nanokompozitnim premazom različitih debljina (4  $\mu\text{m}$ , 24  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$  i 80  $\mu\text{m}$ ) zaključeno je da su promjene unutar pragova tolerancije odstupanja boja. Zbog graničnog odstupanja boje u srednjim tonovima RTV-a (mogućeg sinergijskog djelovanja pri miješanju boja) premazi debljine 40  $\mu\text{m}$  i 24  $\mu\text{m}$  definirani su kao optimalne debljine premaza.
- Iz rezultata odstupanja osnovnih boja za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim s različitim nanočesticama ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) može se zaključiti da je postignuta veća optička transparentnost premaza uslijed uspostavljanja interakcija PCL polimer–nanočestice što ima za posljedicu jednoliku disperziju punila u polimernoj matrici. Nadalje, zaključak je da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  nanočestice poboljšavaju refrakcijski indeks PCL polimera kada su prisutne u udjelu od 1 mas% i 2 mas%, dok je veće odstupanje boja vidljivo kod punih tonova uzoraka s  $\text{ZnO}$  nanočesticama.
- Rezultati parametara adhezije ukazuju da je kod uzorka kartona s PCL premazom s  $\text{ZnO}$  nanočesticama došlo do povećane adhezivnosti kartona i premaza jer su vrijednosti energija površine bliske po vrijednostima, dok je kod uzorka s  $\text{Al}_2\text{O}_3$

nanočesticama došlo do smanjenja njihove adhezivnosti uslijed povećanja polarnosti PCL premaza.

- Iz rezultata FTIR spektroskopije i SEM analize zaključuje se da su nanočestice homogeno dispergirane u PCL matrici što ima za posljedicu poboljšanje svojstva dvoslojnog ambalažnog materijala, osim za uzorke s nanočesticama  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ .
- Rezultati UV-Vis refleksije za sve uzorke kartona s PCL nanokompozitnim premazom (osim uzorka sa ZnO nanočesticama) ukazuju na veću refleksiju svjetla u vidljivom području zračenja u odnosu na čisti PCL premaz što ima za posljedicu povećanu prozirnost premaza.
- Rezultati TG analize za sve uzorke kartona s PCL nanokompozitnim premazom ukazuju da nanočestice ne utječu na toplinsku stabilnost koja je jednaka onoj za uzorke bez PCL premaza. Neznatno smanjenu toplinsku stabilnost pokazao je uzorak kartona sa  $\text{SiO}_2$  nanočesticama (K/P/2Si).
- Rezultati barijernih svojstava i smanjenja propusnosti vodene pare za ispitivane uzorke kartona s PCL nanokompozitnim premazom ukazuju da je uzorak sa ZnO nanočesticama znatno smanjio propusnost vlage, čak 34%.
- Iz rezultata prekidne čvrstoće i indeksa prekidne čvrstoće zaključuje se da PCL nanokompozitni premazi blago poboljšavaju čvrstoću uzoraka, značajnije povećavaju prekidno istezanje u poprečnom smjeru orijentacije vlaknaca (CD), a smanjuju u uzdužnom smjeru orijentacije vlaknaca (MD).
- Rezultati utisne i istisne otpornosti na pucanje i indeksa pucanja upućuju na zaključak da vrijednosti proporcionalno rastu s povećanjem gramature. Također, ukupna otpornost na pucanje veća je kada je djelovanje sile obrnuto od strane kartona na kojoj se nalazi otisak i premaz. Nadalje, uzorci PCL premaza s jednom vrstom nanočestica (K/P/1Al, K/P/2Si, K/P/2Zn) prikazuju veću otpornost pri djelovanju sile iz smjera premaza (utisnu otpornost pucanju).
- Iz rezultata otpornosti savijanju može se zaključiti da PCL nanokompozitni premazi nemaju znatniji utjecaj na povećanje ili smanjenje krutosti kartona.
- Iz rezultata obostranih savijanja uzoraka kartona s PCL premazom zaključuje se da povećanje gramature kartona utječe na porast broja obostranih savijanja dok je kod nižih gramatura  $230 \text{ g/m}^2$  i  $280 \text{ g/m}^2$  broj obostranih savijanja uglavnom manji od referentnog uzorka (karton bez premaza).

- Iz rezultata ispitivanja strukturalne stabilnosti ambalažnih oblika na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL nanokompozitnim premazom zaključuje se da je oblik valjka višestruko otporniji od ostalih oblika te da je otpornost manja što je manji broj stranica i što je veća dužina stranica.
- Iz rezultata vizualne procjene promjene otiranja otiska kartona zaključuje se da uzorak bez premaza ima najveći stupanj otiranja boje dok uzorci s premazom imaju znatno manji stupanj otiranja.
- Također, zaključuje se da uzorci s PCL premazom koji sadrži jednu vrstu nanočestica (K/P/1Al, K/P/2Si i K/P/2Zn) pokazuju veću otpornost na tlačno naprezanje; vrijednosti su povećane od 3 N za četverostranu prizmu do 18 N za valjak.
- Iz FTIR rezultata nakon ubrzane degradacije zaključuje se da uzorci kartona s PCL nanokompozitnim premazom s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i sa ZnO nanočesticama ukazuju na povećanu UV stabilnost jer je primijećena niska koncentracija razgradnih produkata, vidljiva tek nakon 5 dana ubrzane degradacije.
- Zbog pojave novonastalih vibracijskih vrpce razgaranih produkata nakon tri dana UV zračenja za uzorak s PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnim premazom zaključuje se da ima smanjenu otpornost na UV zračenje, ali kod uzorka PCL-Si/Al gotovo da nema produkata degradacije što upućuje na pojavu sinergističkog efekta djelovanja nanočestica budući da nema pojave vibracijskih vrpce u području valnih duljina od 3800 do 3400  $\text{cm}^{-1}$ .
- Iz kolorimetrijskih rezultata nakon ubrzane degradacije kartona sa i bez premaza zaključeno je da najviši stupanj svjetlostalnosti i najmanju količinu blijedenja boja uzrokuje PCL-ZnO premaz zbog apsorpcijskih svojstava ZnO u UV dijelu spektra. Ostali uzorci imaju uglavnom ujednačen stupanj svjetlostalnosti.

## 5. ZAKLJUČCI

Karton je zbog svojih prednosti materijal široke potrošnje u ambalažnoj industriji. Najveći nedostaci su mu loša otpornost na vlagu i velika podložnost oštećenjima. Potencijalno rješenje unapređenja kartona je dodavanje premaza koji bi mu poboljšali barijerna i mehanička svojstva i koji bi poput njega bili biološki razgradivi.

Premazivanje kartona čistim PCL premazom značajno je utjecalo na odstupanje boje otiska pa se stoga ne preporučuje njegovo samostalno korištenje. Dodatkom  $\text{SiO}_2$  nanočestica transparentnost premaza se povećala te se smanjilo odstupanje boje. Iz rezultata promjene tona ( $\Delta H$ ), krome ( $\Delta C$ ) i svjetline ( $\Delta L$ ) može se zaključiti da prisutne  $\text{SiO}_2$  nanočestice u PCL premazu najviše utječu na smanjenje odstupanja svjetline budući da je smanjenje jednoliko raspoređeno duž svih rastertonskih vrijednosti (RTV).

Obzirom na stupanj promjene boje definirana je optimalna debljina premaza (24  $\mu\text{m}$ ) i koncentracija nanočestica (2%) te je primijenjena u ispitivanju svih PCL nanokompozitnih premaza. Iz rezultata odstupanja boja za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim s različitim nanočesticama ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) može se zaključiti da je postignuta veća optička transparentnost premaza uslijed uspostavljanja interakcija PCL polimer – nanočestice što ima za posljedicu jednoliku disperziju punila u polimernoj matrici. Utvrđivanjem ovih optimalnih parametara očituje se jedno od najvažnijih znanstvenih doprinosa ovog rada. Odstupanja boja su kod svih uzoraka unutar definiranih pragova tolerancije osim za premaz sa  $\text{ZnO}$  nanočesticama. PCL- $\text{ZnO}$  premaz se zbog minimalne promjene boje u svjetlijim tonovima preporuča za korištenje kod ambalaža sa svjetlijim tonovima dizajna koji se češće koriste na luksuznijim ambalažama.

PCL nanosen na karton *solvent casting* tehnikom postiže prihvatljiva svojstva adhezivnosti dok se implementacijom nanočestica, naročito  $\text{ZnO}$ , adhezivna svojstva dodatno povećavaju. Modificiranje PCL premaza sa svim ispitivanim nanočesticama postiže smanjenu propusnost kartona na vodenu paru što značajno unapređuje funkcionalnost premazanog kartona. Iznimka je uzorak premaza modificiranog kombinacijom  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama koji je pokazao svojstva permeabilnosti kao i karton bez premaza.

Mehanička svojstva premazanih kartona nisu narušena, a unaprijeđenje je evidentno kod uzoraka kartona s PCL- $\text{SiO}_2$  premazima, osobito kod prekidnog istezanja (CD smjera vlakana), utisne otpornosti na pucanje i strukturalne stabilnosti. Zbog velikog omjera debljine premaza u odnosu na debljinu kartona nije postignuto veće unapređenje. Ispitivani premazi su povećali otpornost na otiranje otisaka čime je postignuta veća razina zaštite otiska.

Nedostatak ovog svojstva je potencijalno oštećenje površine premaza što bi moglo negativno utjecati na estetski doživljaj ambalaže.

Iz FTIR rezultata nakon ubrzane degradacije zaključuje se da uzorci kartona s PCL nanokompozitnim premazom s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i sa ZnO nanočesticama ukazuju na povećanu UV stabilnost jer je primijećena niska koncentracija razradnih produkata, vidljiva tek nakon 5 dana ubrzane degradacije. Svi uzorci s nanočesticama su postigli određeno povećanje svjetlostalnosti, a najmanja količina blijedenja boje postignuta je PCL-ZnO premazom zbog apsorpcijskih svojstava ZnO u UV dijelu spektra. Dobiveni rezultati mogu služiti kao objektivno svojstvo procjene vizualne trajnosti premaza i premazanih otisaka što predstavlja još jedan znanstveni doprinos ovog rada.

Iz rezultata ispitivanja strukturalne stabilnosti na tlačno naprezanje uzoraka različitih ambalažnih oblika zaključuje se da se oni međusobno značajno razlikuju za isti ambalažni materijal. Višestruko otporniji od ostalih oblika su uzorci oblika valjka dok najnižu otpornost pokazuju uzorci trostrane prizme. Nadalje, zaključuje se da što prizma ima više kutova (peterostrana, šesterostrana prizma) to su stranice uže i strukturalna stabilnost je veća, i obrnuto – prizme s manjim brojem kutova imaju šire stranice koje su manje otporne na tlačno naprezanje. Važno je k tome nadodati da šesterokutna prizma koja je često zanemarena u ambalažnoj industriji ima najmanju potrošnju materijala u odnosu na prostor za skladištenje. Utjecaj premaza na strukturalnu stabilnost je minimalan, najviše vidljiv kod PCL-ZnO i PCL- $\text{SiO}_2$  uzoraka. Obzirom na rezultate ispitivanja različitih oblika i mehaničkih svojstava kartona moguće je procijeniti izdržljivost ambalaže u odnosu na materijal i vrstu premaza u čemu se očituje dodatni znanstveni doprinos.

Daljnja istraživanja bi trebala biti usmjerena na postizanje sjajnog premaza koji bi potencijalno mogao doprinijeti kvalitetnijoj reprodukciji boja i unapređenju barijernih svojstava; ispitivanjem boja drugih proizvođača i različitih formulacija te ispitivanjem *deinking-a*, reciklabilnosti i biorazgradljivosti ambalaža s ispitivanim premazima.

Razvoj i implementacija biopolimera može dovesti do potpune iradikacije sintetskih polimera te na taj način znatno doprinijeti smanjenju nerazgradivog otpada. Razvojem i upotrebom novih materijala znanstvenici i proizvođači trebaju biti na oprezu zbog potencijalno negativnog utjecaja na žive organizme i okoliš. Nanočestice su jedne od takvih materijala koje mogu imati štetan utjecaj na zdravlje iako se nalaze u prirodi. Štetnost ili bezopasnost također može ovisiti o okruženju u kojem se materijal nalazi i o tvari za koju su nanočestice vezane. Zbog velikog spektra vrsta i oblika nanočestica potpune mehanizme djelovanja i interakcija je potrebno još razjasniti.



## 6. LITERATURA

- [1] R. Hofbauer, Damaged Packaging, Priv. Label Buy. (2009) 10.
- [2] R. Hofbauer, Damaged Packaging Hurts Trust in Brand, GENCO Supply Chain Solut. (2010) 10.
- [3] Damaged packaging a potential source of serious revenue loss, 2012.  
<http://www.canadean.com/news/damaged-packaging-a-potential-source-of-serious-revenue-loss/>.
- [4] C. Andersson, New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment - A review, Packag. Technol. Sci. 21 (2008) 339–373. doi:10.1002/pts.823.
- [5] K. Khwaldia, E. Arab-Tehrany, S. Desobry, Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials, Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 9 (2010) 82–91. doi:10.1111/j.1541-4337.2009.00095.x.
- [6] R. Coles, Paper and paperboard innovations and developments for the packaging of food, beverages and other fast-moving consumer goods, in: Trends Packag. Food, Beverages Other Fast-Moving Consum. Goods, Elsevier, 2013: pp. 187–220. doi:10.1533/9780857098979.187.
- [7] M. Niaounakis, Coating Compositions, in: Biopolym. Process. Prod., Elsevier, 2015: pp. 431–445. doi:10.1016/B978-0-323-26698-7.00013-1.
- [8] J. Han, S. Salmieri, C. Le Tien, M. Lacroix, Improvement of water barrier property of paperboard by coating application with biodegradable polymers., J. Agric. Food Chem. 58 (2010) 3125–3131. doi:10.1021/jf904443n.
- [9] J.W. Rhim, J.H. Lee, S.I. Hong, Increase in water resistance of paperboard by coating with poly(lactide), Packag. Technol. Sci. 20 (2007) 393–402. doi:10.1002/pts.767.
- [10] J.W. Rhim, J.H. Kim, Properties of poly(lactide)-coated paperboard for the use of 1-way paper cup, J. Food Sci. 74 (2009). doi:10.1111/j.1750-3841.2009.01073.x.
- [11] M. Stepien, J.J. Saarinen, H. Teisala, M. Tuominen, J. Haapanen, J.M. Mäkelä, Compressibility of porous TiO<sub>2</sub> nanoparticle coating on paperboard, Nanoscale Res. Lett. 8 (2013) 1–6. doi:10.1186/1556-276X-8-444.
- [12] S. Butkinaree, T. Jinkarn, R. Yoksan, Effects of Biodegradable Coating on Barrier Properties of Paperboard Food Packaging, J. Met. Mater. Miner. 18 (2008) 219–222.
- [13] L. Simonot, M. Elias, Color change due to a varnish layer, Color Res. Appl. 29 (2004) 196–204. doi:10.1002/col.20008.
- [14] I. Majnarić, K. Golubović, I. Bolanča Mirković, New methods of varnishing and their influence on optical properties of cardboard packaging, in: Ž. Alar, S. Jakovljević (Eds.), MATRIB 2012, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, n.d.: pp. 179–190.
- [15] C. Day, The optical properties of varnishes and their effects on image quality The Optical Properties of Varnishes and their Effects on Image Quality, Rochester Institute of Technology, 2001.
- [16] L. Simonot, M. Elias, Color change due to surface state modification, Color Res. Appl. 28 (2003) 45–49. doi:10.1002/col.10113.
- [17] W. Chen, X. Wang, Q. Tao, J. Wang, Z. Zheng, X. Wang, Lotus-like paper/paperboard packaging prepared with nano-modified overprint varnish, Appl. Surf. Sci. 266 (2013) 319–325. doi:10.1016/j.apsusc.2012.12.018.
- [18] W. Soroka, Fundamentals of Packaging Technology, Institute of Packaging Professionals, 1999. <https://books.google.hr/books?id=RvtGAAAYAAJ>.
- [19] Pravilnik o ambalaži i ambalažnom otpadu NN 97/05, 115/05, 81/08, 31/09, 156/09, 38/10, 10/11, 81/11, 126/11, 38/13, 86/13, (n.d.).

- [20] I. Vujković, K. Galić, M. Vereš, Ambalaža za pakiranje namirnica, Tectus d.o.o., 2007.
- [21] J. Ahmed, T. Alam, An Overview of Food Packaging: Material Selection and the Future of Packaging, *Handb. Food Process Des.* (2012) 1237–1283. doi:10.1002/9781444398274.ch41.
- [22] K. Verghese, H. Lewis, L. Fitzpatrick, *Packaging for Sustainability*, 2012. doi:10.1007/978-0-85729-988-8.
- [23] N. Stričević, *Suvremena ambalaža II*, Školska knjiga, Zagreb, 1983.
- [24] Consultation on recovery and recycling targets for packaging waste for 2013- 2017, DEFRA, London, 2011. [https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/82440/packaging-consult-doc.pdf](https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/82440/packaging-consult-doc.pdf).
- [25] D. Goodwin, D. Young, *Protective Packaging for Distribution: Design and Development*, DEStech, 2010. <https://books.google.hr/books?id=hqdq7wTtmocC>.
- [26] J. Stranks, *Transport packaging*, A-Z Environ. (2008). <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=8gh&AN=39449767&site=ehost-live>.
- [27] A. Ybxcoll, R. Janson, S.R. Bradbury, J. Langley, J. Wearn, S. Hayes, Openability: Producing design limits for consumer packaging, *Packag. Technol. Sci.* 19 (2006) 219–225. doi:10.1002/pts.725.
- [28] N. Otsu, A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms, *IEEE Trans. Syst. Man. Cybern.* 9 (1979) 62–66. doi:10.1109/TSMC.1979.4310076.
- [29] S. Pousette, M. Löfgren, B. Nilsson, A. Gustafsson, An Extended Method to Measure Overall Consumer Satisfaction with Packaging, *Packag. Technol. Sci.* 27 (2014) 727–738. doi:10.1002/pts.2064.
- [30] M. Sherwood, Winning the shelf wars., *Glob. Cosmet. Ind.* (1999) 64–67.
- [31] N. Ahmad, M. Billoo, A. Lakhan, Effect of Product Packaging on consumer buying decision, *J. Bus. Strateg.* 6 (2012) 1–10. <http://search.proquest.com.ezproxy.aut.ac.nz/docview/1321689628/fulltextPDF?accountid=8440>.
- [32] L.C. Ou, M.R. Luo, A. Woodcock, A. Wright, A study of colour emotion and colour preference. Part III: Colour preference modeling, *Color Res. Appl.* 29 (2004) 381–389. doi:10.1002/col.20047.
- [33] B. Piqueras-Fiszman, C. Velasco, C. Spence, Exploring implicit and explicit crossmodal colour-flavour correspondences in product packaging, *Food Qual. Prefer.* 25 (2012) 148–155. doi:10.1016/j.foodqual.2012.02.010.
- [34] P. Raghubir, E.A. Greenleaf, Ratios in Proportion: What Should the Shape of the Package Be?, *J. Mark.* 70 (2006) 95–107. doi:10.1509/jmkg.70.2.95.
- [35] J.R. Evans, B. Berman, *Marketing*, Macmillan, 1992. <https://books.google.hr/books?id=LixqQgAACAAJ>.
- [36] K.L. Keller, *Strategic Brand Management: Building, Measuring, and Managing Brand Equity*, 2003. doi:10.2307/1252315.
- [37] B. Rigaux-Bricmont, Influences of Brand Name and Packaging on Perceived Quality, *Adv. Consum. Res.* 9 (1982) 472–477. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=buh&AN=6430768&lang=de&site=ehost-live>.
- [38] R.L. Underwood, N.M. Klein, Packaging as Brand Communication: Effects of Product Pictures on Consumer Responses to the Package and Brand, *J. Mark. Theory Pract.* 10 (2002) 58–68. doi:10.1080/10696679.2002.11501926.
- [39] M. Polonsky, J. Bailey, H. Baker, Communicating environmental information: are marketing claims on packaging misleading?, *J. Bus. Ethics.* 17 (1998) 281–294.

- doi:10.1023/A:1005731914135.
- [40] R. Sara, Packaging as a Retail Marketing Tool, *Int. J. Phys. Distrib. Logist. Manag.* 20 (1990) 29–30. doi:10.1108/EUM00000000000372.
  - [41] L. Becker, T.J.L. van Rompay, H.N.J. Schifferstein, M. Galetzka, Tough package, strong taste: The influence of packaging design on taste impressions and product evaluations, *Food Qual. Prefer.* 22 (2011) 17–23. doi:10.1016/j.foodqual.2010.06.007.
  - [42] E.S.T. Wang, The influence of visual packaging design on perceived food product quality, value, and brand preference, *Int. J. Retail Distrib. Manag.* 41 (2013) 805–816. doi:10.1108/IJRDM-12-2012-0113.
  - [43] R. Pieters, L. Warlop, Visual attention during brand choice: The impact of time pressure and task motivation, *Int. J. Res. Mark.* 16 (1999) 1–16. doi:10.1016/S0167-8116(98)00022-6.
  - [44] J.P.L. Schoormans, H.S.J. Robben, The Effect of New Package Design on Product Attention, Categorization and Evaluation, *J. Econ. Psychol.* 18 (1997) 271–287. doi:10.1016/S0167-4870(97)00008-1.
  - [45] R. Kuvykaite, A. Dovaliene, L. Navickiene, Impact of package elements on consumer's purchase decision, *Econ. Manag.* 14 (2009) 441–447. doi:10.5755/j01.em.0.14.9405.
  - [46] J. a. Bellizzi, R.E. Hite, Environmental color, consumer feelings, and purchase likelihood, *Psychol. Mark.* 9 (1992) 347–363. doi:10.1002/mar.4220090502.
  - [47] P.F. Bone, R.J. Corey, Ethical dilemmas in packaging: Beliefs of packaging professionals, *J. Macromarketing.* 12 (1992) 45–54. doi:10.1177/027614679201200105.
  - [48] T. Hine, *The Total Package: The Evolution and Secret Meanings of Boxes, Bottles, Cans, Tubes* (Bost. Little, Brown, 1995). 71 (1995).
  - [49] R.L. Underwood, the Communicative Power of Product Packaging: Creating Brand Identity Via Lived and Mediated Experience., *J. Mark. Theory Pract.* 11 (2003) 62. doi:Article.
  - [50] Transparency Market Research, Paperboard Packaging Market to Reach US\$227.47 bn by 2024, Growth Attributable to Strong Demand from F&B Industry, n.d. <http://www.transparencymarketresearch.com/pressrelease/paperboard-market.htm>.
  - [51] WPO, Market Statistics and Future Trends in Global Packaging, *J. Chem. Inf. Model.* 53 (2013) 1689–1699. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
  - [52] Smithers Pira, Luxury packaging market forecast to grow by 4.4% to 2019, 2015. <http://www.smitherspira.com/news/2015/march/luxury-packaging-market-forecast>.
  - [53] M.J. Kirwan, *Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology: Second Edition*, 2012. doi:10.1002/9781118470930.
  - [54] A. Jonhed, C. Andersson, L. Jönström, Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper, *Packag. Technol. Sci.* 21 (2008) 123–135. doi:10.1002/pts.783.
  - [55] M.J. Kirwan, *Paper and Paperboard Packaging Technology*, 2007. doi:10.1002/9780470995877.
  - [56] C.A. Teacă, R. Bodroiu, I. Spiridon, Effect of cellulose reinforcement on the properties of organic acid modified starch microparticles/plasticized starch bio-composite films, in: *Carbohydr. Polym.*, 2013: pp. 307–315. doi:10.1016/j.carbpol.2012.10.020.
  - [57] K. Rissa, T. Lepistö, K. Yrjölä, Effect of kaolin content on structure and functional properties of water-based coatings, in: *Prog. Org. Coatings*, 2006: pp. 137–141. doi:10.1016/j.porgcoat.2005.09.009.
  - [58] V.K. Haugaard, A.M. Udsen, G. Mortensen, L. Høegh, K. Petersen, F. Monahan, Potential food applications of biobased materials. An EU-concerted action project,

- Starch/Staerke. 53 (2001) 189–200. doi:10.1002/1521-379X(200105)53:5<189::AID-STAR189>3.0.CO;2-3.
- [59] Robert Hunt, *The Reproduction of Colour*, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [60] H. Kipphan, *Handbook of Print Media*, 2001. doi:10.1007/978-3-540-29900-4.
- [61] M. Ebner, *Color Constancy*, John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [62] I.S. Arvanitoyannis, L. Bosnea, Migration of substances from food packaging materials to foods., *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44 (2004) 63–76. doi:10.1080/10408690490424621.
- [63] P. Mercea, Models for Diffusion in Polymers, in: *Plast. Packag.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, n.d.: pp. 123–162. doi:10.1002/9783527621422.ch5.
- [64] K. Marsh, B. Bugusu, Food Packaging: Roles, Materials, and Environmental Issues, *J. Food Sci.* 72 (2007) R39–R55. doi:10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x.
- [65] K.L. Yam, *Encyclopedia of Packaging Technology*, 2009.
- [66] A. Sivan, New perspectives in plastic biodegradation, *Curr. Opin. Biotechnol.* 22 (2011) 422–426. doi:10.1016/j.copbio.2011.01.013.
- [67] A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, Biological degradation of plastics: A comprehensive review, *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 246–265. doi:10.1016/j.biotechadv.2007.12.005.
- [68] J.G.. Derraik, The pollution of the marine environment by plastic debris: a review, *Mar. Pollut. Bull.* 44 (2002) 842–852. doi:10.1016/S0025-326X(02)00220-5.
- [69] H.K. Webb, J. Arnott, R.J. Crawford, E.P. Ivanova, Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate), *Polymers (Basel)*. 5 (2013) 1–18. doi:10.3390/polym5010001.
- [70] B. Singh, N. Sharma, Mechanistic implications of plastic degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 561–584. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008.
- [71] M. Niaounakis, *Introduction to Biopolymers*, 2013. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-3145-9.00001-4.
- [72] M. Niaounakis, *Biopolymers: Processing and Products*, 2015. doi:10.1016/B978-0-323-26698-7.00008-8.
- [73] I. Vroman, L. Tighzert, Biodegradable polymers, *Materials (Basel)*. 2 (2009) 307–344. doi:10.3390/ma2020307.
- [74] P. Kanmani, J.W. Rhim, Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles, *Carbohydr. Polym.* 106 (2014) 190–199. doi:10.1016/j.carbpol.2014.02.007.
- [75] O. Coulembier, P. Degée, J.L. Hedrick, P. Dubois, From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly( $\beta$ -malic acid) derivatives, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 723–747. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.08.004.
- [76] R. Shogren, Water vapor permeability of biodegradable polymers, *J. Environ. Polym. Degrad.* 5 (1997) 91–95. doi:10.1007/bf02763592.
- [77] O. Myllymäki, P. Myllärinen, P. Forssell, T. Suortti, K. Lähteenkorva, R. Ahvenainen, et al., Mechanical and permeability properties of biodegradable extruded starch/polycaprolactone films, *Packag. Technol. Sci.* 11 (1998) 265–274. doi:10.1002/(SICI)1099-1522(199811/12)11:6<265::AID-PTS438>3.0.CO;2-8.
- [78] J.W. Gooch, *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer, 2007. <https://books.google.hr/books?id=00jOnQEACAAJ>.
- [79] P. Jarrett, C. V. Benedict, J.P. Bell, J.A. Cameron, S.J. Huang, Mechanism of the Biodegradation of Polycaprolactone, in: *Polym. as Biomater.*, Springer US, Boston, MA, 1984: pp. 181–192. doi:10.1007/978-1-4613-2433-1\_13.

- [80] M.A. Woodruff, D.W. Hutmacher, The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1217–1256. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002.
- [81] P. Alexy, P. Bugaj, A. Nahálková, J. Feranc, Biodegradable polymer packaging materials based on polycaprolactone, starch and polyhydroxybutyrate, *Acta Chim. Slovaca*. 1 (2008) 301–308. [www.acs.chtf.stuba.sk/papers/acs\\_0026.pdf](http://www.acs.chtf.stuba.sk/papers/acs_0026.pdf).
- [82] H.T. Moon, Y.-K. Lee, J.K. Han, Y. Byun, Improved blood compatibility by sustained release of heparin-deoxycholic acid conjugates in a PCL-PEG multiblock copolymer matrix., *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 13 (2002) 817–828. doi:10.1163/156856202760197438.
- [83] I.A. Hassounah, N.A. Shehata, G.C. Kimsawatde, A.G. Hudson, N. Sriranganathan, E.G. Joseph, et al., Studying the activity of antituberclulosis drugs inside electrospun polyvinyl alcohol, polyethylene oxide, and polycaprolacton nanofibers, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*. 102 (2014) 4009–4016. doi:10.1002/jbm.a.35070.
- [84] S. Scaglione, C. Ilengo, M. Fato, R. Quarto, Hydroxyapatite-coated polycaprolacton wide mesh as a model of open structure for bone regeneration., *Tissue Eng. Part A*. 15 (2009) 155–63. doi:10.1089/ten.tea.2007.0410.
- [85] F. Wu, J. Wei, C. Liu, B. O'Neill, Y. Ngothai, Fabrication and properties of porous scaffold of zein/PCL biocomposite for bone tissue engineering, *Compos. Part B Eng.* 43 (2012) 2192–2197. doi:10.1016/j.compositesb.2012.02.040.
- [86] S.G. Hong, G.H. Kim, Mechanically improved electrospun PCL biocomposites reinforced with a collagen coating process: preparation, physical properties, and cellular activity, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 36 (2013) 205–214. doi:10.1007/s00449-012-0776-3.
- [87] H. Lee, G. Kim, Biocomposites Electrospun with Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Silk Fibroin Powder for Biomedical Applications, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 21 (2010) 1687–1699. doi:10.1163/092050609X12548956645680.
- [88] R. Hoogenboom, B.C. Moore, U.S. Schubert, Synthesis of star-shaped poly( $\epsilon$ -caprolactone) via 'click' chemistry and "supramolecular click" chemistry, *Chem. Commun.* (2006) 4010–4012. doi:10.1039/b608313g.
- [89] M. Shuster, M. Narkis, A. Siegmman, Polymeric antiplasticization of polycarbonate with polycaprolactone, *Polym. Eng. Sci.* 34 (1994) 1613–1618. doi:10.1002/pen.760342106.
- [90] D. Kurniawan, F.M. Nor, H.Y. Lee, J.Y. Lim, Elastic properties of polycaprolactone at small strains are significantly affected by strain rate and temperature, *J. Eng. Med.* 225 (2011) 1015–1020. doi:10.1177/0954411911413059.
- [91] J.W.C. Van Bogart, P.E. Gibson, S.L. Cooper, Structure-property relationships in polycaprolactone-polyurethanes, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 21 (1983) 65–95. doi:10.1002/pol.1983.180210106.
- [92] D.W. Hutmacher, T. Schantz, I. Zein, K.W. Ng, S.H. Teoh, K.C. Tan, Mechanical properties and cell cultural response of polycaprolactone scaffolds designed and fabricated via fused deposition modeling, *J. Biomed. Mater. Res.* 55 (2001) 203–216. doi:10.1002/1097-4636(200105)55:2<203::AID-JBM1007>3.0.CO;2-7.
- [93] C.J. P??rez, V.A. Alvarez, A. V??zquez, Creep behaviour of layered silicate/starch-polycaprolactone blends nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A*. 480 (2008) 259–265. doi:10.1016/j.msea.2007.07.031.
- [94] S. Guilbert, N. Gontard, L.G.M. Gorris, Prolongation of the Shelf-life of Perishable Food Products using Biodegradable Films and Coatings, *LWT - Food Sci. Technol.* 29 (1996) 10–17. doi:10.1006/fstl.1996.0002.
- [95] J.M. (University of C.-D.. Krochta, C. De Mulder-Johnston, Edible and biodegradable

- polymer films: challenges and opportunities, *Food Technol.* v. 51 (n.d.).
- [96] S.I. Hong, J.M. Krochta, Oxygen barrier performance of whey-protein-coated plastic films as affected by temperature, relative humidity, base film and protein type, *J. Food Eng.* 77 (2006) 739–745. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.07.034.
  - [97] C. Buzea, I.I. Pacheco, K. Robbie, Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity, *Biointerphases*. 2 (2007) MR17. doi:10.1116/1.2815690.
  - [98] K. Rurack, R. Martinez-Manez, *The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials*, Wiley, 2010. [https://books.google.hr/books?id=Rf\\_Qx6n8QAoC](https://books.google.hr/books?id=Rf_Qx6n8QAoC).
  - [99] M. Vaseem, A. Umar, Y. Hahn, *ZnO Nanoparticles : Growth, Properties, and Applications*, 2010.  
[http://www.researchgate.net/publication/225076578\\_ZnO\\_Nanoparticles\\_Growth\\_Properties\\_and\\_Applications/file/79e414fd3251942ea8.pdf](http://www.researchgate.net/publication/225076578_ZnO_Nanoparticles_Growth_Properties_and_Applications/file/79e414fd3251942ea8.pdf).
  - [100] J. Njuguna, F. Ansari, S. Sachse, H. Zhu, V.M. Rodriguez, Nanomaterials, nanofillers, and nanocomposites: types and properties, in: *Heal. Environ. Saf. Nanomater.*, Elsevier, 2014: pp. 3–27. doi:10.1533/9780857096678.1.3.
  - [101] M.N. Avadhanulu, *A Textbook of Engineering Physics*, S Chand & Company, 1992. [https://books.google.hr/books?id=1TUNWOR\\_cDgC](https://books.google.hr/books?id=1TUNWOR_cDgC).
  - [102] V.G.L. Souza, A.L. Fernando, Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food—A review, *Food Packag. Shelf Life*. 8 (2016) 63–70. doi:10.1016/j.fpsl.2016.04.001.
  - [103] S.J. Klaine, A.A. Koelmans, N. Horne, S. Carley, R.D. Handy, L. Kapustka, et al., Paradigms to assess the environmental impact of manufactured nanomaterials, *Environ. Toxicol. Chem.* 31 (2012) 3–14. doi:10.1002/etc.733.
  - [104] M.-A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, P. Dubois, Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 87 (2005) 535–542. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.011.
  - [105] J.B. Baxter, E.S. Aydil, Nanowire-based dye-sensitized solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3. doi:10.1063/1.1861510.
  - [106] L. Kumari, W.Z. Li, C.H. Vannoy, R.M. Leblanc, D.Z. Wang, Zinc oxide micro- and nanoparticles: Synthesis, structure and optical properties, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 190–196. doi:10.1016/j.materresbull.2009.09.021.
  - [107] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, et al., Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers., *Science*. 292 (2001) 1897–1899. doi:10.1126/science.1060367.
  - [108] J. Song, J. Zhou, Z.L. Wang, Piezoelectric and semiconducting coupled power generating process of a single ZnO belt/wire. A technology for harvesting electricity from the environment, *Nano Lett.* 6 (2006) 1656–1662. doi:10.1021/nl060820v.
  - [109] Z.L. Wang, *FUNCTIONAL OXIDE NANOBELTS: Materials, Properties and Potential Applications in Nanosystems and Biotechnology*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55 (2004) 159–196. doi:10.1146/annurev.physchem.55.091602.094416.
  - [110] H.M. Xiong, ZnO nanoparticles applied to bioimaging and drug delivery, *Adv. Mater.* 25 (2013) 5329–5335. doi:10.1002/adma.201301732.
  - [111] J. Zhu, H. Chen, G. Saraf, Z. Duan, Y. Lu, S.T. Hsu, ZnO TFT devices built on glass substrates, *J. Electron. Mater.* 37 (2008) 1237–1240. doi:10.1007/s11664-008-0457-9.
  - [112] T.J. Hsueh, C.L. Hsu, S.J. Chang, P.W. Guo, J.H. Hsieh, I.C. Chen, Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO nanowire solar cells on ZnO:Ga/glass templates, *Scr. Mater.* 57 (2007) 53–56. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.03.012.
  - [113] P.J.P. Espitia, N. de F.F. Soares, R.F. Teófilo, J.S. dos R. Coimbra, D.M. Vitor, R.A. Batista, et al., Physical–mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles, *Carbohydr. Polym.* 94 (2013) 199–208.

- doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.003.
- [114] M. Sharon, A.K. Choudhary, R. Kumar, Nanotechnology in Agricultural Diseases and Food Safety, *J. Phytol.* 2 (2010) 83–92.
  - [115] U.S. FDA Department of Health and Human Services; Subchapter B-Food for Human Consumption; part 182 Substances Generally Recognized as Safe, (2015).  
<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm?cfrpart=182>  
(accessed August 17, 2016).
  - [116] M.R. Martelli, T.T. Barros, M.R. de Moura, L.H.C. Mattoso, O.B.G. Assis, Effect of chitosan nanoparticles and pectin content on mechanical properties and water vapor permeability of banana puree films., *J. Food Sci.* 78 (2013) N98–104.  
doi:10.1111/j.1750-3841.2012.03006.x.
  - [117] M.L. Saladino, T.E. Motaung, A.S. Luyt, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 452–459.  
doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.006.
  - [118] K.P. Pramoda, T. Liu, Effect of moisture on the dynamic mechanical relaxation of polyamide-6/clay nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 1823–1830. doi:10.1002/polb.20061.
  - [119] J. Liu, G. Zong, L. He, Y. Zhang, C. Liu, L. Wang, Effects of fumed and mesoporous silica nanoparticles on the properties of sylgard 184 polydimethylsiloxane, *Micromachines*. 6 (2015) 855–864. doi:10.3390/mi6070855.
  - [120] M.D. Sanchez-Garcia, E. Gimenez, J.M. Lagaron, Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers, *Carbohydr. Polym.* 71 (2008) 235–244. doi:10.1016/j.carbpol.2007.05.041.
  - [121] J. Jin, J.J. Lee, B.S. Bae, S.J. Park, S. Yoo, K. Jung, Silica nanoparticle-embedded sol-gel organic/inorganic hybrid nanocomposite for transparent OLED encapsulation, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 13 (2012) 53–57. doi:10.1016/j.orgel.2011.09.008.
  - [122] M. Ivanković, Polimerni nanokompoziti, *Polimeri*. 28 (2007) 156–167.
  - [123] E. Manias, G. Polizos, H. Nakajima, M.J. Heidecker, Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology, in: *Flame Retard. Polym. Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, n.d.: pp. 31–66. doi:10.1002/9780470109038.ch2.
  - [124] J. Takadom, *Nanomaterials and Surface Engineering*, 2013.  
doi:10.1002/9781118618523.
  - [125] R.L. Feller, *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*, Getty Conservation Institute, 1995. <https://books.google.hr/books?id=wp1OAgAAQBAJ>.
  - [126] CIE 142-2001, improvement to industrial colour-difference evaluation, *Color Res. Appl.* 27 (2002) 61–61. doi:10.1002/col.10020.
  - [127] H. Wang, G. Cui, M.R. Luo, H. Xu, Evaluation of colour-difference formulae for different colour-difference magnitudes, *Color Res. Appl.* 37 (2012) 316–325.  
doi:10.1002/col.20693.
  - [128] L.U.O. Ming Ronnier, C. MINCHEW, P. KENYON, C.U.I. Guihua, Verification of CIEDE2000 using industrial data, AIC 2004 Color Paint. Proceedings, Interim Meet. Int. Color Assoc. (2004) 97.
  - [129] M.R. Luo, G. Cui, B. Rigg, The development of the CIE 2000 colour-difference formula: CIEDE2000, *Color Res. Appl.* 26 (2001) 340–350. doi:10.1002/col.1049.
  - [130] S. Wu, Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, *J. Adhes.* 5 (1973) 39–55.  
doi:10.1080/00218467308078437.
  - [131] J.-M. Park, S.-J. Kim, D.-J. Yoon, G. Hansen, K.L. DeVries, Self-sensing and interfacial evaluation of Ni nanowire/polymer composites using electro-micromechanical technique, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 2121–2134.

- doi:10.1016/j.compscitech.2006.11.004.
- [132] J.C. Salamone, *Polymeric Materials Encyclopedia*, Twelve Volume Set, Taylor & Francis, 1996. <https://books.google.hr/books?id=sod-oOKb10QC>.
  - [133] S. Zhou, L. Wu, *Transparent Organic-Inorganic Nanocomposite Coatings*, in: *Funct. Polym. Coatings*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2015: pp. 1–70. doi:10.1002/9781118883051.ch1.
  - [134] C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Monopolar surfaces., *Adv. Colloid Interface Sci.* 28 (1987) 35–64. doi:10.1016/0001-8686(87)80008-8.
  - [135] S. Wu, *Polymer interface and adhesion*, M. Dekker. (1982). <http://www.bcin.ca/Interface/openbcin.cgi?submit=submit&Chinkey=122114>.
  - [136] F. Hemmati, H. Garmabi, H. Modarress, Compatibilization mechanisms of nanoclays with different surface modifiers in UCST blends: Opposing effects on phase miscibility, *Polymer (Guildf)*. 55 (2014) 6623–6633. doi:10.1016/j.polymer.2014.10.034.
  - [137] F. Chen, M.P. Wolcott, Miscibility studies of paraffin/polyethylene blends as form-stable phase change materials, *Eur. Polym. J.* 52 (2014) 44–52. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.09.027.
  - [138] I.J. Beyerlein, M.J. Demkowicz, A. Misra, B.P. Uberuaga, Defect-Interface Interactions, *Prog. Mater. Sci.* (2015). doi:10.1016/j.pmatsci.2015.02.001.
  - [139] N. Dumitrascu, C. Borcia, Adhesion properties of polyamide-6 fibres treated by dielectric barrier discharge, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 1117–1123. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.01.030.
  - [140] J.B. Rosenholm, Critical comparison of molecular mixing and interaction models for liquids, solutions and mixtures., *Adv. Colloid Interface Sci.* 156 (2010) 14–34. doi:10.1016/j.cis.2010.02.005.
  - [141] S. Wu, Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening, *Polymer (Guildf)*. 26 (1985) 1855–1863. doi:10.1016/0032-3861(85)90015-1.
  - [142] H. Bhandari, S. Anoop, S. K., *Conducting Polymer Nanocomposites for Anticorrosive and Antistatic Applications*, in: *Nanocomposites - New Trends Dev.*, InTech, 2012. doi:10.5772/50470.
  - [143] N. Nishi, S. Takahashi, M. Matsumoto, A. Tanaka, K. Muraya, T. Takamuku, et al., Hydrogen Bonding Cluster Formation and Hydrophobic Solute Association in Aqueous Solution of Ethanol, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 462–468. doi:10.1021/j100001a068.
  - [144] S. Ameen, M. Shaheer Akhtar, S.G. Ansari, O.B. Yang, H.S. Shin, Electrophoretically deposited polyaniline/ZnO nanoparticles for p-n heterostructure diodes, *Superlattices Microstruct.* 46 (2009) 872–880. doi:10.1016/j.spmi.2009.09.007.
  - [145] S. Chatterjee, M. Castro, J.F. Feller, An e-nose made of carbon nanotube based quantum resistive sensors for the detection of eighteen polar/nonpolar VOC biomarkers of lung cancer, *J. Mater. Chem. B.* 1 (2013) 4563–4575. doi:10.1039/C3TB20819B.
  - [146] D. Raymand, A.C.T. van Duin, D. Spångberg, W. a. Goddard, K. Hermansson, Water adsorption on stepped ZnO surfaces from MD simulation, *Surf. Sci.* 604 (2010) 741–752. doi:10.1016/j.susc.2009.12.012.
  - [147] C. Wöll, The chemistry and physics of zinc oxide surfaces, *Prog. Surf. Sci.* 82 (2007) 55–120. doi:10.1016/j.progsurf.2006.12.002.
  - [148] Z. Ayhan, *Potential Application of Nanomaterials in Food Packaging and Interactions of Nanomaterials with Food*, in: *Ecosustainable Polym. Nanomater. Food Packag.*, illustrate, CRC Press, 2013: pp. 253–280. doi:10.1201/b13754-11.
  - [149] C.F. Struller, P.J. Kelly, N.J. Copeland, Aluminum oxide barrier coatings on polymer films for food packaging applications, *Surf. Coatings Technol.* 241 (2014) 130–137.



- doi:10.1016/j.surfcoat.2013.08.011.
- [150] D. To, R. Dave, X. Yin, S. Sundaresan, Deagglomeration of nanoparticle aggregates via rapid expansion of supercritical or high-pressure suspensions, *AIChE J.* 55 (2009) 2807–2826. doi:10.1002/aic.11887.
  - [151] Z. Katan i, L.K. Krehula, A.P. Siro i, V. Grozdani, Z. Hrnjak-Murgi, Effect of modified nanofillers on fire retarded high-density polyethylene/wood composites, *J. Compos. Mater.* 48 (2014) 3771–3783. doi:10.1177/0021998313514085.
  - [152] P. Gunatillake, R. Mayadunne, R. Adhikari, Recent developments in biodegradable synthetic polymers, *Biotechnol. Annu. Rev.* 12 (2006) 301–347. doi:10.1016/S1387-2656(06)12009-8.
  - [153] A. Golubović, I. Mališić-Adamou, Svojstva i ispitivanje papira, Vi{š}a grafi{č}ka {š}kola, 1983. <https://books.google.hr/books?id=R-FIMgEACAAJ>.
  - [154] T.C. Hales, The honeycomb conjecture, *Discrete Comput. Geom.* 25 (1999) 1–22. doi:10.1007/s004540010071.
  - [155] T. Răz, The silent hexagon: explaining comb structures, *Synthese.* (2016). doi:10.1007/s11229-016-1014-3.
  - [156] A.A. Shah, T. Eguchi, D. Mayumi, S. Kato, N. Shintani, N.R. Kamini, et al., Degradation of aliphatic and aliphatic-aromatic co-polyesters by depolymerases from *Roseateles depolymerans* strain TB-87 and analysis of degradation products by LC-MS, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2722–2729. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.003.
  - [157] J.K. Borchardt, Ink types: the role of ink in deinking, *Prog. Pap. Recycl.* 5 (1995) 81–87.
  - [158] X.S. Nie, J.D. Miller, The effect of ink types and printing processes on flotation deinking, in: 1997 Recycl. Symp., 1997: pp. 131–165. doi:10.1007/s100220050005.
  - [159] A. Ragauskas, L.A. Lucia, Overview of the lightfastness of commercial printing inks : Understanding the mechanisms of color bleaching, *Institute of Pap. Technol.* (1998). [https://www.researchgate.net/publication/27520693\\_Overview\\_of\\_the\\_lightfastness\\_of\\_commercial\\_printing\\_inks\\_Understanding\\_the\\_mechanisms\\_of\\_color\\_bleaching?enrichId=rgreq-0dcd3c14dd1a77e71a6ad0b6dd65047f-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI3NTIwNjkzO0FTOjEwMz](https://www.researchgate.net/publication/27520693_Overview_of_the_lightfastness_of_commercial_printing_inks_Understanding_the_mechanisms_of_color_bleaching?enrichId=rgreq-0dcd3c14dd1a77e71a6ad0b6dd65047f-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI3NTIwNjkzO0FTOjEwMz).
  - [160] M. Maraval, F. Fliedner, The Stability of Printing Inks, *Restaurator.* 14 (1993) 141–171. doi:10.1515/rest.1993.14.3.141.
  - [161] B. Havlíková, D. Babiaková, V. Brezová, M. Ďurovič, M. Novotná, F. Belányi, The stability of offset inks on paper upon ageing, *Dye. Pigment.* 54 (2002) 173–188. doi:10.1016/S0143-7208(02)00045-1.
  - [162] M. Ali, a M. Emsley, H. Herman, R.J. Heywood, Spectroscopic studies of the ageing of cellulose paper, *Polymer (Guildf).* 42 (2001) 2893–2900. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00691-1.
  - [163] S. Venkatachalam, Ultraviolet and visible spectroscopy studies of nanofillers and their polymer nanocomposites, in: *Spectrosc. Polym. Nanocomposites*, Elsevier, 2016: pp. 130–157. doi:10.1016/B978-0-323-40183-8.00006-9.

## **Prilog 1. Popis slika**

**Slika 2.1.** Poprečni i uzdužni smjer vlaknaca s obzirom na proizvodnju

**Slika 2.2.** Shematski prikaz presjeka GD vrste kartona

**Slika 2.3.** Raster ofsetnog CMYK otiska

**Slika 2.4.** Reakcija sinteze polikaprolaktona

**Slika 2.5.** Nanočestice; a) sferične; b) pločaste; c) nanovlakna

**Slika 2.6.** Načini miješanja nanočestica s polimerima

**Slika 2.7.** CIELab sustav boja

**Slika 2.8.** Prikaz mjerenja kontaktnog kuta

**Slika 2.9.** Prikaz principa rada FTIR-a

**Slika 2.10.** Prikaz principa rada UV-Vis spektrofotometra

**Slika 2.11.** Princip rada SEM mikroskopa

**Slika 2.12.** Herfeld-ova aparatura za ispitivanje propusnosti PE filmova na vodenu paru

**Slika 2.13.** Prikaz TGA krivulje

**Slika 2.14.** Ispitivanje prekidne čvrstoće i prekidnog produljenja

**Slika 2.15.** Prikaz krivulje čvrstoće i prekidnog produljenja

**Slika 2.16.** Prikaz ispitivanja otpornosti na pucanje

**Slika 2.17.** Prikaz ispitivanja otpornosti prema savijanju

**Slika 2.18.** Prikaz ispitivanja broja obostranih savijanja

**Slika 2.19.** Prikaz ispitivanja otpornosti na otiranje

**Slika 2.20.** Prikaz ispitivanja strukturalne stabilnosti na tlačno naprezanje

**Slika 3.1.** Shematski prikaz plana istraživanja

**Slika 3.2.** Mjerna karta boja

**Slika 4.1.** Promjena cijan boje ( $\Delta E_{00}$ ) 10 - 100 % rastertonske vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: (0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%)

**Slika 4.2.** Promjena magenta boje ( $\Delta E_{00}$ ) 10 - 100 % rastertonske vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: (0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%)

**Slika 4.3.** Promjena žute boje ( $\Delta E_{00}$ ) 10 - 100 % rastertonske vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: (0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%)

**Slika 4.4.** Promjena crne boje ( $\Delta E_{00}$ ) 10 - 100 % rastertonske vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: (0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%)

**Slika 4.5.** Promjena tona ( $\Delta H$ ) otisnutih rastertonskih vrijednosti (RTV): a) cijana; b) magente; c) žute; d) crne nakon nanošenja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: 0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%

**Slika 4.6.** Promjene krome ( $\Delta C$ ) otisnutih rastertonskih vrijednosti (RTV): a) cijana; b) magente; c) žute; d) crne nakon nanošenja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: 0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%

**Slika 4.7.** Promjene svjetline ( $\Delta L$ ) otisnutih rastertonskih vrijednosti (RTV): a) cijana; b) magente; c) žute; d) crne nakon nanošenja PCL-SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza: 0 mas%, 1 mas%, 2 mas%, 3 mas%

**Slika 4.8.** Promjena boja ( $\Delta E_{00}$ ) rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL premaza debljine: 4  $\mu\text{m}$ , 24  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ ; za a) cijan; b) magentu; c) žutu; d) crnu

**Slika 4.9.** Promjena boja ( $\Delta E_{00}$ ) rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL-1% SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza debljine: 4  $\mu\text{m}$ , 24  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ ; za a) cijan; b) magentu; c) žutu; d) crnu

**Slika 4.10.** Promjena boja ( $\Delta E_{00}$ ) rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL-2% SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza debljine: 4  $\mu\text{m}$ , 24  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ ; za a) cijan; b) magentu; c) žutu; d) crnu

**Slika 4.11.** Promjena boja ( $\Delta E_{00}$ ) rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL-3% SiO<sub>2</sub> nanokompozitnih premaza debljine: 4  $\mu\text{m}$ , 24  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ ; za a) cijan; b) magentu; c) žutu; d) crnu

**Slika 4.12.** Prikaz rasta odstupanja boja ( $\Delta E_{00}$ ) obzirom na debljinu premaza za 50% RTV a) cijana; b) magente; c) žute; d) crne

**Slika 4.13.** Promjena boje ( $\Delta E_{00}$ ) cijan rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL premaza modificiranog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i ZnO nanočesticama

**Slika 4.14.** Promjena boje ( $\Delta E_{00}$ ) magenta rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL premaza modificiranog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i ZnO nanočesticama

**Slika 4.15.** Promjena boje ( $\Delta E_{00}$ ) žutih rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL premaza modificiranog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i ZnO nanočesticama

**Slika 4.16.** Promjena boje ( $\Delta E_{00}$ ) crnih rastertonskih vrijednosti (RTV) nakon nanošenja PCL premaza modificiranog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i ZnO nanočesticama

**Slika 4.17.** FTIR spektri ispitivanih uzoraka kartona premazanih PCL-om modificiranog sa SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZnO nanočesticama

**Slika 4.18.** Krivulje UV-Vis refleksije za uzorke a) čisti karton, čisti PCL premaz i PCL premaz modificiran  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama b) čisti karton i kombinacija  $\text{SiO}_2$  nanočestica s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i sa  $\text{ZnO}$

**Slika 4.19.** SEM mikrografi uzoraka kartona premazanim a) PCL i modificiran b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{SiO}_2$ , d)  $\text{ZnO}$  te kombinacijom e)  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , f)  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

**Slika 4.20.** TGA i DTG krivulje čistog kartona, kartona s PCL premazom i kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

**Slika 4.21.** TGA i DTG krivulje čistog kartona, kartona s PCL premazom i kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  nanočesticama

**Slika 4.22.** Prekidna čvrstoća s obzirom na smjer vlaknaca uzoraka kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama, različite gramature

**Slika 4.23.** Prekidno produljenje s obzirom na smjer vlaknaca uzoraka kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama, različite gramature

**Slika 4.24.** Otpornost na pucanje strane kartona bez premaza za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama, različite gramature (istisna otpornost)

**Slika 4.25.** Otpornost na pucanje strane kartona s premazom za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama, različite gramature (utisna otpornost)

**Slika 4.26.** Otpornost na savijanje uzoraka kartona CD smjera vlaknaca različite gramature

**Slika 4.27.** Otpornost na savijanje uzoraka kartona MD smjera vlaknaca različite gramature

**Slika 4.28.** Broj dvostrukih savijanja s obzirom na CD smjer vlaknaca za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama, različite gramature

**Slika 4.29.** Broj dvostrukih savijanja s obzirom na poprečni smjer vlaknaca za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama, različite gramature

**Slika 4.30.** Vizualna ocjena stupnja otiranja u odnosu na referentnu podlogu za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama

**Slika 4.31.** Primjer otiranja boje u odnosu na referentnu podlogu; a) čista podloga b) podloga nakon otiranja

**Slika 4.32.** Primjer oštećenja uzoraka nakon otiranja; a) otisak bez premaza b) otisak s premazom

**Slika 4.33.** Strukturalna stabilnost valjka na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama

**Slika 4.34.** Strukturalna stabilnost trostrane prizme na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama

**Slika 4.35.** Strukturalna stabilnost četverostrane prizme (1:1) na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama

**Slika 4.36.** Strukturalna stabilnost četverostrane prizme (2:3) na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama

**Slika 4.37.** Strukturalna stabilnost četverostrane prizme (1:4) na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama

**Slika 4.38.** Strukturalna stabilnost peterostrane prizme na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama

**Slika 4.39.** Strukturalna stabilnost šesterostrane prizme na tlačno naprezanje za uzorke kartona s PCL premazom modificiranim SiO<sub>2</sub>, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama

**Slika 4.40.** Strukturalna stabilnost različitih oblika na tlačno naprezanje

**Slika 4.41.** FTIR spektri uzoraka ambalažnih kartona s PCL nanokompozitnim premazom: a) čisti PCL, b) PCL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) PCL-SiO<sub>2</sub>, d) PCL-ZnO, e) PCL-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, f) PCL-SiO<sub>2</sub>/ZnO nanočesticama nakon ubrzane degradacije

**Slika 4.42.** FTIR spektri (3800-3200 cm<sup>-1</sup>) uzoraka ambalažnih kartona s PCL nanokompozitnim premazom: a) čisti PCL, b) PCL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) PCL-SiO<sub>2</sub>, d) PCL-ZnO, e) PCL-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, f) PCL-SiO<sub>2</sub>/ZnO nanočesticama nakon ubrzane degradacije

**Slika 4.43.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti nakon ubrzane degradacije: cijan, b) magenta, c) crna i d) žuta

**Slika 4.44.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magentu, c) crnu i d) žutu

**Slika 4.45.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magenta, c) crna i d) žuta

**Slika 4.46.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL-SiO<sub>2</sub> premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magenta, c) crna i d) žuta

**Slika 4.47.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL-ZnO premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magentu, c) crnu i d) žutu

**Slika 4.48.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magentu, c) crnu i d) žutu

**Slika 4.49.** Odstupanje ofsetnih boja različitih rastertonskih vrijednosti otisnutih kartona s PCL-SiO<sub>2</sub>/ZnO premazom nakon ubrzane degradacije: a) cijan, b) magentu, c) crnu i d) žutu

## Prilog 2. Popis tablica

**Tablica 2.1.** Klasificiranje kartona prema standardu DIN 19303:2005-09

**Tablica 3.1.** Debljina ispitivanog GD2 kartona

**Tablica 3.2.** Sastav PCL nanokompozitnih premaza s različitim udjelom  $\text{SiO}_2$  nanočestica (mas%)

**Tablica 3.3.** Sastav PCL nanokompozitnih premaza s različitim udjelima nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  (mas%)

**Tablica 3.4.** Dimenzije šipki za nanošenje premaza

**Tablica 3.5.** Debljina premaza nakon nanošenja i sušenja

**Tablica 3.6.** Dimenzije uzoraka za strukturalnu stabilnost na tlačno naprezanje

**Tablica 3.7.** Opis  $\Delta E$  vrijednosti

**Tablica 3.8.** Dozvoljene tolerancije za pune tonove procesnih boja prema ISO 12647-2(2013)

**Tablica 3.9.** Dozvoljene tolerancije za rasterske tonove procesnih boja prema ISO 12647-2(2013)

**Tablica 3.10.** Napetost površine ( $\gamma_{lv}$ ), disperzna ( $\gamma_{lv}^d$ ) i polarna ( $\gamma_{lv}^p$ ) komponenta standardnih tekućina

**Tablica 4.1.** RTV područje maksimalne vrijednosti  $\Delta E_{00}$  ovisno o boji i debljini premaza

**Tablica 4.2.** Gustoća tekućih premaza i njihovi kinematički i dinamički koeficijenti viskoznosti

**Tablica 4.3.** Kontaktni kut kartona (K) s PCL (P) premazom modificiran sa  $\text{SiO}_2$  (Si),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al) i  $\text{ZnO}$  (Zn) nanočesticama

**Tablica 4.4.** Ukupna slobodna energija površine ( $\gamma$ ), disperzijska ( $\gamma^d$ ) i polarna komponenta ( $\gamma^p$ ) uzoraka kartona s PCL premazom modificiranim sa  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

**Tablica 4.5.** Energija međufaze ( $\gamma_{12}$ ), adhezijski rad ( $W_a$ ) i koeficijent kvašenja ( $S_{12}$ ) uzoraka kartona s PCL premazom modificiran sa  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

**Tablica 4.6.** Brzina propusnosti na vodenu paru (WVTR) kartona i kartona premazanih PCL i PCL nanokompozitima

**Tablica 4.7.** Temperature početne razgradnje ( $T_{90}$ ), temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\max 1}$  i  $T_{\max 2}$ ), vrijednosti ugljeniziranog ostataka ( $r_{600^\circ\text{C}}$ ) za uzorke kartona i kartona s PCL premazom modificiranim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  nanočesticama

**Tablica 4.8.** Statističke vrijednosti rezultata ispitivanja prekidnih sila kartona različite gramature obzirom na smjer vlaknaca i ispitivanih premaza

**Tablica 4.9.** Prekidni indeks kartona različite gramature u odnosu na smjer vlakana

**Tablica 4.10.** Statističke vrijednosti ukupnog produljenja epruvete kartona različite gramature obzirom na smjer vlakana

**Tablica 4.11.** Statističke vrijednosti mjerenja otpornosti na pucanje kartona različite gramature

**Tablica 4.12.** Indeks pucanja različitih uzoraka kartona obzirom na smjer pritiska

**Tablica 4.13.** Statističke vrijednosti otpornosti na savijanje kartona različite gramature obzirom na smjer vlakana

**Tablica 4.14..** Statističke vrijednosti mjerenja broja dvostrukih savijanja kartona različite gramature obzirom na smjer vlakana

**Tablica 4.15.** Statističke vrijednosti mjerenja strukturalne stabilnosti ambalažnih oblika na tlačno naprezanje

## **Životopis i popis javno objavljenih radova autora**

Josip Bota rođen je 5. studenog 1982. godine u Splitu gdje je završio Zdravstvenu srednju školu. Dodiplomski studij, smjer Dizajn grafičkog proizvoda, Grafičkog fakultet Sveučilišta u Zagrebu upisao je 2003. godine. Za vrijeme studija sudjelovao je na raznim studentskim radionicama, dizajnerskim i fotografskim natjecajima te je objavljivao znanstvene radove iz područja grafičke tehnologije. Nakon završetka studija, 2009. godine radio je kao vanjski suradnik na Katedri za likovnu kulturu i grafički dizajn Grafičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na kolegijima Dizajn odabranog grafičkog proizvoda (diplomski studij) i Dizajn grafičkih medija (preddiplomski studij). Iste godine je upisao poslijediplomski doktorski studij-Grafičko inženjerstvo i oblikovanje grafičkih proizvoda na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Godine 2010. zaposlio se kao profesor Elektroničkih medija i Fotografskih tehnika u Školi primijenjenih umjetnosti u Zagrebu, a 2011. godine počinje raditi kao asistent na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu na Katedri za likovnu kulturu i grafički dizajn (danas Katedra za grafički dizajn i slikovne informacije).

### **Popis javno objavljenih radova :**

#### *Poglavlja u knjizi (1)*

Milčić, Diana; Donevski, Davor; Bota, Josip. Quality Assessment of JPEG Compressed Images // DAAAM International Scientific Book 2009. Vol. 8 / Katalinić, Branko (ur.). Vienna : DAAAM International Vienna, 2009. Str. 127-134.

#### *Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima (1)*

Bota, Josip; Kratofil Krehula, Ljerka; Katančić, Zvonimir; Brozović, Maja; Hrnjak-Murčić, Zlata. Surface characteristics and enhancement of water vapour properties of paperboard coated with polycaprolactone nanocomposites. // Journal of adhesion science and technology. 31 (2017) , 5; 466-486

#### *Znanstveni radovi u drugim časopisima (2)*

Bota, Josip; Hrnjak-Murčić, Zlata; Brozović, Maja. The effect of film thickness and concentration of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in PCL coatings on color change of tonal value increase. // Acta graphica. 27 (2016) , 1; 15-22

Kovačević, Dorotea; Brozović, Maja; Bota, Josip. Legibility of pictograms on coloured surfaces under different illuminants. // Acta graphica. 25 (2014) , 1-2; 1-10



*Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom (8)*

Bota, Josip; Vukoje, Marina; Brozović, Maja; Hrnjak-Murčić, Zlata. Enhancement of water permeability of biodegradable PCL nanocomposite coated paperboard packaging // Proceedings - 4th International Symposium on Environmental Management - Towards Circular Economy / Katančić, Zvonimir; Koprivanac, Natalija; Lončarić Božić, Ana; Kušić, Hrvoje; Hrnjak-Murčić, Zlata (ur.). Zagreb : University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology 2016. 180-185

Itrić, Katarina; Modrić, Damir; Bota, Josip. Usporedba funkcija razmazivanja točke novinskih papira // Blaž Baromić 2015 / Miroslav Mikota (ur.). Zagreb : Hrvatsko društvo grafičara, 2015. 81-89

Bota, Josip; Brozović, Maja; Hrnjak-Murčić, Zlata. Influence of silica nanoparticles in PCL overprint coating on the color change of offset print // Proceedings - The Seventh International Symposium GRID 2014 / Novaković, Dragoljub (ur.). Novi Sad : Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design, 2014. 225-232

Kovačević, Dorotea; Bota, Josip; Brozović, Maja. The noticeability of safety pictograms on different packaging shapes // Multidisciplinary academic research 2013 / Vopava, Jiří ; Kratochvíl, Radek ; Doua, Vladimír (ur.). Prague : MAC Prague consulting Ltd., 2013. 1-7

Dolić, Jurica; Pibernik, Jesenka; Bota, Josip. Evaluation of Mainstream Tablet Devices for Symbol Based AAC Communication // Lecture Notes in Computer Science 7327 - Agent and Multi-Agent Systems. Technologies and Applications 6th KES International Conference, KES-AMSTA 2012 / Jezic, Gordan ; Kusek, Mario ; Nguyen, Ngoc Thanh ; Howlett, Robert J. ; Jain, Lakhmi C (ur.). Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2012. 251-260

Pibernik, Jesenka; Milčić, Diana; Bota, Josip. Pressure toward Creativity: Individual/Group Work in Student Design Competition // The First International Conference on Design Creativity (ICDC2010) : Proceedings / Nagai, Yukari ; Taura, Toshiharu (ur.). London : Springer-Verlag, 2010.

Bota, Josip; Milčić, Diana; Donevski, Davor. Analysis of the Subjective Quality Estimation of Photo Prints With Reduced JPEG Quality // Annals of DAAAM for 2008 & Proceedings of the 19th International Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation" / Katalinić, Branko (ur.). Vienna : DAAAM International Vienna, 2008. 149-150

Bota, Josip; Milčić, Diana; Donevski, Davor. Quality of photographic reproduction and comparison of digital photo studios // 11th International conference of printing, design and graphic communications Blaž Baromić : proceedings / Bolanča, Zdenka (ur.). Zagreb : Faculty of Graphic Arts, 2007. 167-171